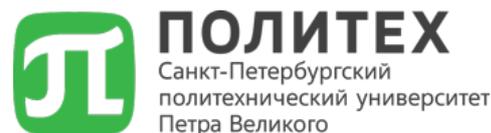


Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»



На правах рукописи,

A handwritten signature in black ink, appearing to be "Сев", written over a circular scribble.

Семенов Сергей Евгеньевич

Импульсная электрическая прочность полимерных пленок

1.3.5. Физическая электроника

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор

Сударь Николай Тобисович

Санкт-Петербург

2025

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Обзор литературы	13
1.1. Физические механизмы и закономерности электрического пробоя в полимерных диэлектриках	13
1.1.1. Электрический пробой в постоянном и переменном электрических полях	13
1.1.2. Импульсный электрический пробой	22
1.2. Инжекция и накопление объемного заряда в полимерных диэлектриках	28
1.3. Явление электролюминесценции при разрушении диэлектриков	32
1.3.1. Вводные замечания	32
1.3.2. Электролюминесценция в постоянном и переменном электрических полях	33
1.3.3. Электролюминесценция в импульсном электрическом поле	34
Основные выводы по Главе 1	36
Глава 2. Методика экспериментальных исследований	38
2.1. Объекты исследования.....	38
2.2. Методические особенности определения импульсной электрической прочности полимерных пленок	39
2.3. Статистическая обработка результатов электрических испытаний на пробой	40
2.4. Конструкция измерительной ячейки.....	42
2.5. Блок-схема экспериментальной установки.....	44
2.6. Методика регистрации световых импульсов полимерных диэлектрических пленок с помощью фотоэлектронного умножителя.....	46
2.6.1. Особенности регистрации коротких световых импульсов	46
2.6.2. Объекты исследования и конструкция измерительной ячейки	48
Основные выводы по Главе 2	49
Глава 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение	50
3.1. Влияние амплитуды высоковольтного импульса на пробой полимерных пленок	50
3.1.1. Использование пробивной напряженности для характеристики импульсной электрической прочности	54

3.1.2. Использование электрической долговечности для характеристики импульсной электрической прочности	56
3.2. Влияние температуры на импульсную электрическую прочность полимерных пленок	57
3.3. Влияние крутизны фронта импульса на пробивную напряженность полимерных пленок	65
3.4. Импульсная электролюминесценция полимерных пленок	67
Основные выводы по Главе 3	71
Глава 4. Расчет распределения электрического поля в полимерной пленке при импульсном воздействии	73
4.1. Описание модели, постановка задачи и формулировка алгоритма расчета	73
4.2. Результаты расчетов и их обсуждение	80
Основные выводы по Главе 4	87
Глава 5. Физическая модель импульсного электрического пробоя полимерных пленок	89
5.1. Основные физические положения и допущения модели	89
5.2. Математическое описание модели	92
5.3. Результаты расчетов и их обсуждение	98
5.4. Перспективы увеличения электрической прочности полимерных материалов	102
Основные выводы по Главе 5	106
Заключение	108
Список сокращений и условных обозначений	110
Список литературы	112
Приложение А. Программа для численного расчета распределения электрического поля в полимерной пленке при импульсном воздействии	131
Приложение Б. Программа для расчета системы дифференциальных уравнений, описывающих физическую модель импульсного электрического пробоя полимерных пленок	134

Введение

Актуальность проблемы. Исследование импульсной электрической прочности полимерных диэлектриков вызывает интерес как с практической, так и с научной точки зрения. Полимерные материалы широко используются в различных устройствах электронной техники, где они применяются в качестве диэлектрических и изоляционных слоев и могут подвергаться воздействию сильных импульсных электрических полей. Однако данных об импульсной электрической прочности полимеров недостаточно, причем большинство из них были опубликованы несколько десятилетий назад и на сегодняшний день явно устарели [1–3]. В последние годы развитие технических средств регистрации импульсного электрического пробоя обеспечило возможность его фиксирования с временным разрешением порядка наносекунды, что значительно увеличило интерес к изучению этой формы электрического пробоя [4–8].

Несмотря на широкое и продолжительное обсуждение возможного механизма импульсного электрического пробоя полимеров [4; 5; 9; 10–14], общепризнанная физическая теория, объясняющая все закономерности этого явления, до сих пор отсутствует. Использование модели ударной ионизации макромолекул для инициирования импульсного разрушения полимеров и объяснения его особенностей развития часто обсуждается в литературе [4; 11–13], однако возможность ее реализации в полимерах вызывает сомнение [6–8]. Альтернативной теорией, объясняющей электрическое разрушение и пробой в полимерах, является теория, основанная на представлениях о полевой ионизации макромолекул [10]. Полагается, что в сильных электрических полях в полимерах носители заряда могут возникать в локальном объеме вследствие полевой ионизации макромолекул при туннельном переходе электрона с уровня НОМО молекулы на уровень LUMO соседней молекулы. В ионизированных фрагментах макромолекул понижена энергия разрыва химических связей. Электрическое поле дополнительно снижает энергию ионизированной связи в молекулярном ионе, вследствие чего вероятность разрыва его по термофлуктуационному механизму возрастает [10].

Данный механизм может быть использован и при анализе закономерностей импульсной электрической прочности полимеров. Причем стоит отметить, что импульсный пробой полимера происходит за короткое время, поэтому следует сконцентрировать внимание на анализе полевой ионизации макромолекул, поскольку в сильном электрическом поле она является наиболее быстрым процессом.

Степень разработанности темы. Отметим, что пробивные напряженности пленок, определяемые в квазипостоянном поле, когда скорость возрастания постоянного по знаку напряжения составляет $\sim 10^3$ В/с, и при воздействии короткого электрического импульса очень близки [15; 16], хотя времена воздействия на пленку электрического поля в данных режимах отличаются на много порядков. Этот факт до сих пор не получил своего разумного объяснения, но он дает основание утверждать, что при воздействии на полимерную пленку электрического импульса процессы, приводящие к пробую полимерного диэлектрика, развиваются значительно быстрее, чем в постоянном поле.

Использование в качестве объектов исследования полимерных пленок микронной толщины при однократном воздействии на них электрического импульса длительностью ~ 10 мкс при крутизне фронта импульса 10^9 – 10^{10} В/с позволяет изучить явление импульсного электрического пробоя в условиях, когда в пленке в полной мере не реализуется режим ограничения поля объемным зарядом, распределение электрического поля близко к однородному и образования дендритов не происходит, то есть позволяет изучать собственно явление пробоя, а не сопутствующие ему эффекты [17–19].

Все эти обстоятельства определяют актуальность настоящего исследования, посвященного изучению электрофизических процессов, развивающихся в полимерных диэлектрических пленках в импульсных электрических полях.

Цель работы — изучить закономерности и особенности развития импульсного электрического пробоя в полимерных пленках, способствующие выяснению природы процессов, определяющих пробой полимерных пленок на импульсном напряжении и на этой основе сформулировать основные положения

физической модели развития импульсного электрического пробоя в полимерных пленках микронных толщин.

В соответствие с целью исследований **задачи работы** были сформулированы следующим образом:

1. Разработать методику оценки импульсной электрической прочности полимерных пленок микронных толщин при однократном воздействии на них электрического импульса и создать экспериментальную установку, обеспечивающую фиксацию момента пробоя полимерной пленки с временным разрешением на уровне наносекунд.

2. Изучить влияние амплитуды и крутизны фронта высоковольтных импульсов, а также температуры на импульсную электрическую прочность пленок полимеров с различной морфологией, температурой стеклования и степенью полярности.

3. Разработать методику регистрации электролюминесценции (ЭЛ) полимеров на импульсном напряжении и создать экспериментальную установку, позволяющую фиксировать световые импульсы при воздействии на полимерную пленку высоковольтных электрических импульсов. Установить роль ЭЛ в процессе импульсного электрического пробоя полимерных пленок.

4. Расчетным путем получить оценки реально достижимой напряженности электрического поля в полимерах при воздействии на них электрических импульсов с различной крутизной фронта и амплитудой.

5. Обобщить полученные результаты и на этой основе сформулировать основные положения физической модели развития импульсного электрического пробоя в полимерных пленках.

Область исследования. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности: 1.3.5. Физическая электроника, а именно пункту

- п. 5. Физические явления в твердотельных микро- и нано-структурах, молекулярных структурах и кластерах; проводящих, полупроводниковых и тонких диэлектрических пленках и покрытиях.

Методология и методы исследования. С использованием разработанной экспериментальной установки проводились испытания на пробой полимерных пленок полипропилена (ПП), полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и поликарбоната (ПК) толщиной 2–3 мкм при однократном воздействии на пленку высоковольтного импульса отрицательной полярности с различной крутизной переднего фронта и амплитудой импульса. Полученные данные об электрической прочности полимерных пленок оценивались на основании статистической обработки результатов электрических испытаний с использованием распределения Вейбулла.

Для регистрации импульсной ЭЛ указанных полимерных пленок была использована экспериментальная установка с ФЭУ, работающем в режиме регистрации тока.

Научная новизна. Выполнено систематическое исследование импульсной электрической прочности полимерных пленок микронной толщины при однократном воздействии на них высоковольтного электрического импульса. По итогам исследования научную новизну работы обеспечивают следующие результаты:

1) Зафиксирован скачок долговечности пленок, определяемой как время от начала воздействия импульса до момента пробоя, при переходе от пробоя на фронте к пробояю на плато импульса, что дает основание утверждать о том, что процессы, подготавливающие электрический пробой пленок, развиваются быстрее на фронте, а не на плато импульса.

2) Установлено, что значение пробивной напряженности пленок ПП, ПК и ПЭТФ при нагреве их от 293 до 363 К уменьшается незначительно, но характеризуется существенной дисперсией, не зависящей от температуры;

3) Показано, что представленные экспериментальные данные о влиянии температуры на импульсную электрическую прочность полимеров можно объяснить на основе представления о полево-ионизационном механизме пробоя полимеров, который не связан с развитием ударной ионизации;

4) Впервые математически проанализировано распределение электрического поля в полимере с учетом шероховатости электродов в режиме воздействия на пленку электрического импульса с крутизной фронта 10^9 – 10^{10} В/с;

5) На примере пленок ПП и ПЭТФ впервые выявлена взаимосвязь между яркостью импульса электролюминесценции и импульсной электрической прочностью полимерных пленок.

Теоретическая и практическая значимость работы. Показано, что в качестве физических причин, ускоряющих развитие пробоя в полимерных пленках микронной толщины при однократном воздействии на них высоковольтного электрического импульса, можно рассматривать более высокую локальную напряженность поля, возникающую на его переднем фронте, и полевую ионизацию возбужденных электронным ударом полимерных молекул.

Практическая значимость работы определяется возможностью использования полученных результатов при конструировании импульсных тонкопленочных конденсаторов. На основании результатов диссертационной работы получен патент на изобретение способа получения полимерного диэлектрика с повышенной электрической долговечностью в переменном электрическом поле.

Выполнено систематическое исследование импульсной электрической прочности полимерных пленок микронной толщины при однократном воздействии на них высоковольтного электрического импульса. Предложена и математически обоснована физическая модель развития электрического пробоя тонких полимерных пленок при однократном воздействии на них электрического импульса.

Степень достоверности. Достоверность полученных результатов обеспечивается применением апробированных методов исследования с использованием современного экспериментального оборудования, а также статистическими методами обработки результатов электрических испытаний. Достоверность выводов диссертационной работы подтверждается соответствием

экспериментальных результатов теоретическим выводам и полученным расчетным значениям.

Личный вклад автора. Автор участвовал в формулировании цели и задач диссертационной работы, проведении экспериментов, оценке и описании полученных экспериментальных данных. Проведение расчетов и разработка необходимых для этого программ были выполнены автором лично.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на следующих конференциях: XXI Молодежная научная конференция, посвященная 75-летию Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (с международным участием) СПб, 2023; Всероссийская конференция "Неделя науки ИЭиТ" СПб: 2021-2022 гг; International Conference on Electrical Engineering and Photonics, EExPolytech, St. Petersburg 2022-2024 гг; 20th International Workshop Complex Systems of Charged Particles and Their Interactions with Electromagnetic Radiation, Moscow, 2024; XVI международная конференция по физике диэлектриков "Диэлектрики-2024" СПб, 2024.

Публикации по теме диссертации. По теме диссертации опубликовано 13 печатных работ. Пять из этих работ (работы 1-5 из приводимого ниже списка) опубликованы в рецензируемых изданиях, индексируемых базой RSCI и/или международными базами данных Web of Science и Scopus, либо приравнены к ним, согласно рекомендациям НАК СПбПУ Петра Великого. Четыре работы (1-4 из того же списка) относятся к категориям К1 или К2 Перечня ВАК или приравнены к ним, согласно рекомендациям НАК СПбПУ Петра Великого.

1. **Семенов, С.Е.** Механизм развития импульсного пробоя в полимерных пленках / **С.Е. Семенов**, В.М. Капралова, В.А. Пахотин, Н.Т. Сударь // Физика твердого тела. – 2022. – Т. 64. – N. 8. – С. 948-954.

2. Пахотин, В.А. О влиянии электронно-дырочной рекомбинации и частичных разрядов на долговечность полимерных диэлектриков в переменном электрическом поле / В.А. Пахотин, **С.Е. Семенов**, Н.Т. Сударь // Электричество. – 2023. – N. 8. – С. 39–46.

3. **Семенов, С.Е.** Влияние температуры на импульсную электрическую прочность полимерных пленок / **С.Е. Семенов** // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. – 2024. – Т. 17. –N. 2. – С. 141–149.

4. Pakhotin, V.A. Increasing the lifetime of polymer dielectrics in an AC field by using phosphorescent dopants: Theoretical justifications and numerical simulation / V.A. Pakhotin, **S.E. Semenov**, N.T. Sudar // J. Appl. Phys. 2025. — Vol. 137. — P. 214104.

5. Пахотин В.А., **Семенов С.Е.**, Сударь Н.Т. Патент №2821113. Способ получения полимерного диэлектрика. Регистрация 17.06.2024 г.

6. **Semenov, S.E.** The Effect of Temperature on the Pulsed Electrical Strength of Polyethylene Terephthalate Films / S.E. Semenov, N.T. Sudar // 2022 International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech), IEEE. – 2022. – P. 279-281.

7. **Semenov, S.E.** The Effect of Temperature on the Pulsed Electrical Strength of Polypropylene and Polycarbonate Films / **S.E. Semenov**, D.A. Kanev, N.T. Sudar // 2023 International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech), IEEE. – 2023. – P. 246-248.

8. **Semenov, S.E.** Pulse Electrical Strength of Polymer Dielectric Films / **S.E. Semenov**, N.T. Sudar, V.A. Pakhotin // 2024 International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech), IEEE. – 2024. – P. 313–315.

9. **Семенов, С.Е.** Роль электролюминесценции при импульсном пробое полимерных пленок / **С.Е. Семенов**, В.А. Пахотин, Н.Т. Сударь // XVI международная конференция по физике диэлектриков "Диэлектрики-2024" СПб. – 2024. – с. 66.

10. **Семенов, С.Е.** Увеличение долговечности полимерных диэлектриков в переменном электрическом поле / **С.Е. Семенов**, В.А. Пахотин, Н.Т. Сударь // XXI Молодежная научная конференция, посвященная 75-летию юбилею Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (с международным участием) СПб. – 2023. – с. 187–188.

11. **Semenov, S.E.** Solid-state Plasma Model of Electrical Breakdown of Polymer Dielectrics / **S.E. Semenov**, N.T. Sudar, V.A. Pakhotin // 20th International Workshop Complex Systems of Charged Particles and Their Interactions with Electromagnetic Radiation, Moscow. – 2024. – p. 96.

12. **Семенов, С.Е.** Особенности оценки импульсной электрической прочности пленки полиэтилентерефталата / С.Е. Семенов, Н.Т. Сударь // Всероссийская конференция "Неделя науки ИЭиТ". – 2021. – с. 127-130.

13. Канев, Д.А. Оценка импульсной электрической прочности пленки поликарбоната / Д.А. Канев, **С.Е. Семенов**, Н.Т. Сударь // Всероссийская конференция "Неделя науки ИЭиТ". – 2022. – с. 132-135.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. При однократном воздействии высоковольтного импульса на полимерные пленки ПЭТФ, ПП и ПК микронной толщины их наиболее вероятная пробивная напряженность при пробое на переднем фронте импульса в температурном интервале от 293 до 363 К практически не зависит от температуры и оценивается соответственно для ПЭТФ, ПП и ПК в 700, 550 и 650 МВ/м, что близко к величине пробивной напряженности этих пленок в квазипостоянном электрическом поле.

2. При скорости возрастания напряжения на образце $\sim 10^{10}$ В/с за время воздействия переднего фронта импульса длительностью ~ 100 нс в полимерном диэлектрике за счет автоэлектронной эмиссии электронов из микроострий на катоде накапливается объемный заряд, глубина прорастания которого оценивается в $\sim 0,5$ мкм.

3. На переднем фронте импульса реализуется эффект ограничения поля отрицательным объемным зарядом, приводящий к тому, что локальная напряженность поля у вершины микроострия оказывается в 3-4 раза больше, чем в стационарном режиме. При выходе на плато импульса ее величина уменьшается до близкого к стационарному значению за время 10^2 - 10^3 нс.

4. Полевая ионизация макромолекул является причиной импульсного электрического пробоя полимерных пленок, который наступает при достижении критической концентрации положительных молекулярных ионов. Более высокая скорость их накопления на переднем фронте импульса по сравнению с его плато обусловлена дополнительным фактором – полевой ионизацией возбужденных электронным ударом макромолекул и большей локальной напряженностью поля на этом временном интервале.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа изложена на 134 страницах и содержит 39 рисунков, 7 таблиц. Работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и двух приложений. Список литературы включает 180 наименований.

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Физические механизмы и закономерности электрического пробоя в полимерных диэлектриках

1.1.1. Электрический пробой в постоянном и переменном электрических полях

Электрическое разрушение полимерного диэлектрика представляет собой сложный процесс, в котором можно выделить несколько стадий развития [20]. На его первой (начальной) стадии в полимерном диэлектрике происходит постепенное накопление дефектов, возникновение которых инициировано электрическим полем. Скорость накопления дефектов зависит от напряженности электрического поля. Она тем выше, чем больше напряженность поля. При достижении критической концентрации дефектов происходит переход ко второй (завершающей) стадии электрического разрушения [21–23]. Она характеризуется резким возрастанием протекающего сквозь диэлектрик тока, что, собственно говоря, и называется электрическим пробоем материала. Длительность начальной стадии в зависимости от напряженности электрического поля может изменяться в широких пределах — от единиц секунд до многих лет. Именно она определяет долговечность полимерного диэлектрика в постоянном или переменном электрическом поле. Напротив, длительность завершающей стадии (пробоя) чрезвычайно мала. По имеющимся оценкам она не превышает нескольких наносекунд [24–26].

Способность диэлектриков сохранять свои изоляционные свойства в сильных электрических полях называют электрической прочностью. Это важнейшая характеристика диэлектрического материала, которая определяет его ценность при использовании в качестве электрической изоляции.

В зависимости от типа электрической нагрузки на переменном и постоянном напряжении различают длительную и кратковременную электрическую прочность. В первом случае она характеризуется электрической долговечностью (τ), которая определяется как время от момента приложения к полимерному образцу напряжения до момента пробоя. В этом случае напряжение может быть либо

постоянным по знаку и неизменным по величине, либо переменным по знаку, но постоянным по амплитуде. Кратковременная электрическая прочность полимеров характеризуется величиной пробивной напряженности (F_{br}), определяемой в момент пробоя при непрерывно возрастающем напряжении на образце. Если геометрия электродной системы обеспечивает в межэлектродном зазоре близкое к однородному распределение напряженности электрического поля, то значение F_{br} может быть рассчитано как $F_{br} = U_{br}/d$.

Характерной особенностью полимерных диэлектриков является экспоненциальный характер зависимости электрической долговечности от напряженности электрического поля и зависимость F_{br} от скорости возрастания напряжения на образце [24; 27].

В постоянном и переменном электрических полях электрический пробой бездефектного полимерного диэлектрика начинается с распада макромолекул, который инициируется электрическим полем [9; 23]. Причем наиболее интенсивно он будет происходить в местах локального усиления электрического поля, например, вблизи вершин микроострий на поверхности электродов или на межфазных границах в полимерном диэлектрике (границах между аморфными и кристаллическими областями). На разных этапах подготовительной стадии электрического пробоя на процесс электрического разрушения оказывают влияние различные сопутствующие факторы, важнейшими из которых являются инжекция носителей заряда из электродов и накопление их в объеме полимера. Некоторые авторы полагают, что разрывы макромолекул способствуют появлению в полимерном диэлектрике областей пониженной плотности, в которых длина свободного пробега электронов такова, что они способны набрать энергию, достаточную для ударной ионизации макромолекул. Возникновение ударной ионизации приводит к образованию электронной лавины и резкому возрастанию тока [23; 28], что, в свою очередь, приводит к разогреву и термодеструкции полимерного диэлектрика.

Рассмотрим возможные физические механизмы и закономерности электрического пробоя диэлектриков в постоянном и переменном электрических полях.

Во многих работах [28–39] авторы в качестве причины электрического пробоя выделяют образование электронной лавины, возникающей за счет ударной ионизации. С точки зрения квантово-механических представлений об ударной ионизации, сформулированных Хиппелем и Фрелихом [29–31; 40], электроны в зоне проводимости диэлектрика в сильном электрическом поле способны набрать энергию, необходимую для развития процесса ударной ионизации. Как только энергия электрона, которую он получил от электрического поля, превысит энергию ионизации кристалла, электрон сможет передать энергию другому электрону в валентной зоне и перебросить его в зону проводимости [40]. Таким образом, происходит увеличение концентрации электронов и возникает электронная лавина.

Одной из основных задач теории ударной ионизации является определение напряженности электрического поля и энергии электронов, соответствующих возникновению процесса ударной ионизации. Так, согласно Хиппелю, если напряженность электрического поля достаточна для достижения электронами энергии, соответствующей максимуму потерь, то они начнут ускоряться и достигнут уровня энергии, которой будет достаточно для ионизации. Такие электроны образуют электронную лавину и приводят к электрическому пробоя диэлектрика, если потеря энергии на фононах (т. е. на решетке) не превышает энергию, полученную электронами за счет приложенного электрического поля [29]. Напряженность поля, достаточная для ионизации, отождествляется Хиппелем с пробивной напряженностью электрического поля, а данный критерий получил название низкоэнергетического критерия [29; 40].

Иной критерий пробоя при ударной ионизации предложил Фрелих [30]. Он допустил, что пробой происходит, когда электрическое поле достаточно велико для того, чтобы электроны в высокоэнергетическом хвосте распределения по энергиям, имеющие энергию для возникновения ударной ионизации, получили от поля больше энергии, чем отдают фононам решетки (высокоэнергетический критерий

Фрелиха). Таким образом, в данном случае поведение электронов в высокоэнергетическом хвосте определяет пробой. Исходя из предположения, что с электронами взаимодействуют только продольные оптические фононы, Фрелих использовал квантово-механический подход для определения времени релаксации электронов в галогенидах щелочных металлов [30]. Несмотря на большой вклад в развитие теорий электрического пробоя, Хиппель и Фрелих не могли провести достаточно точные квантово-механические расчеты электрон-фононных взаимодействий из-за отсутствия мощных вычислительных систем. Стоит отметить, что в данных работах количественные расчеты пробивной напряженности поля были произведены только для галогенидов щелочных металлов, поскольку простая структура этих материалов упрощает получение аналитического решения.

Возможность применимости модели лавинного пробоя органических диэлектриков [41] и важность транспортных свойств “горячих” электронов для пробоя диэлектрика в рамках модели лавинного пробоя обсуждались в работах [41; 42]. Было показано, что при известных значениях скорости потерь энергии и импульса электронов, для электронов с энергиями выше $\sim kT$ могут быть определены скорость размножения электронов, средняя кинетическая энергия и пробивная напряженность поля [42].

Известно, что все полимеры либо являются аморфно-кристаллическими, то есть содержат как аморфную, так и кристаллическую фазы, либо исключительно аморфными [43; 44]. В отличие от кристаллической структуры объем аморфной фазы не полностью занят макромолекулами. Незанятая полимерными молекулами часть объема представляет собой межмолекулярные полости с характерным размером 0,2-0,5 нм [45], которые всегда присутствуют в аморфной части полимера и не являются дефектами в привычном понимании [12; 46]. Поскольку в таких межмолекулярных областях длина свободного пробега выше и электроны, ускоренные электрическим полем, получают больше энергии, условия для возникновения пробоя наступают раньше. Концепция развития ударной ионизации в таких областях рассматривается в работах Артбауэра [12; 47–50]. Согласно

теории Артбауэра, при увеличении линейных размеров полости электрон быстрее набирает энергию, достаточную для ионизации макромолекул, и пробивная напряженность полимера в этом случае, соответственно, уменьшается. Стоит отметить, что критерий пробоя в виде напряженности поля, при которой электрон набирает энергию для ионизации, в теории Артбауэра является спорным, поскольку для возникновения пробоя необходимо образование лавины, а не однократная ионизация. Однако для возникновения лавины необходимым условием является образование цепочки из нескольких десятков последовательно расположенных полостей, причем размеры такой структуры даже в электрическом поле напряженностью 10^9 В/м с учетом энергии ионизации макромолекул ~ 10 эВ должны быть более 100 нм, что практически недостижимо. Кроме того, следует учитывать, что в полимерных материалах длина свободного пробега электронов мала. Она определяется межмолекулярным расстоянием и не превышает 1 нм [10; 51; 52]. Поэтому даже в электрическом поле напряженностью $\sim 10^9$ В/м энергия, набираемая электроном на длине свободного пробега, не превысит нескольких электронвольт, что существенно меньше энергии ионизации макромолекул [52; 53].

Модель деструкции полимерных макромолекул в постоянном электрическом поле, не связанная с ударной ионизацией и базирующаяся на представлениях о полевой ионизации макромолекул (автоионизации) и последующем термофлуктуационного распаде образующихся при этом молекулярных ионов, была развита в работах [10; 52]. В дальнейшем эта модель была усовершенствована и использована для объяснения причины существенного снижения электрической прочности полимеров в переменном электрическом поле [51]. Рассмотрим особенности данной модели более подробно.

Процесс полевой ионизации макромолекул представляет собой туннельный переход электрона с уровня НОМО на уровень LUMO соседней молекулы или на глубокое ловушечное состояние. В результате такого перехода возникают носители заряда разного знака, совокупность которых можно рассматривать как твердотельную плазму. Увеличение концентрации зарядов приводит к

возникновению эффекта дебаевского экранирования и уменьшению энергии ионизации макромолекул, а это, в свою очередь, приводит к ускорению полевой ионизации макромолекул и возрастанию концентрации зарядов в полимере [10; 51]. Реализуется самоускоряющийся процесс ионизации макромолекул.

Полевую ионизацию макромолекул, по мнению авторов [23; 54], следует рассматривать как первую стадию деструкции полимерных макромолекул в постоянном и переменном электрических полях.

В образующихся положительных молекулярных ионах существенно ослаблена ионизованная химическая связь между атомами углерода, расположенными в основной цепи макромолекулы. Поэтому на второй стадии деструкции макромолекул происходит распад ослабленной связи в макроионе по термофлуктуационному механизму, в результате чего возникает положительный молекулярный ион с меньшей молекулярной массой и свободный радикал. Здесь следует отметить, что свободные радикалы являются химически активными частицами, которые быстро вступают в реакции с соседними молекулами. В результате возникают химические дефекты макромолекул – новые атомные группы с положительным сродством к электрону, которые являются глубокими ловушками электронов [52].

Таким образом, распад макромолекул в электрическом поле следует рассматривать как последовательный двухстадийный процесс, на первой стадии которого в результате полевой ионизации макромолекул образуются положительные молекулярные ионы, а на второй происходит термофлуктуационный распад ослабленных химических связей в ионизованных макромолекулах. Каждая их стадий данного процесса характеризуется соответствующей константой скорости.

Данный физический механизм был использован для объяснения закономерностей электрического разрушения и пробоя полимеров в условиях подавления частичных разрядов [23; 54]. Авторами [23] было показано, что при не очень высоких температурах скорость термофлуктуационного распада молекулярных ионов ограничивает скорость распада макромолекул и,

соответственно, скорость накопления дефектов. В этом случае электрическая долговечность $\tau \sim k_{tf}^{-1}$, где константа скорости термофлуктуационного распада макроионов k_{tf} определена авторами [23] как

$$k_{tf} = \tau_0^{-1} \exp[-(D^+ - el_0 qF)/k_B T], \quad (1)$$

где $\tau_0 \approx 10^{-13}$ с, $l_0 \approx 10^{-10}$ м, D^+ — энергия диссоциации молекулярного иона, значение которой меньше энергии диссоциации нейтральной молекулы. Коэффициент q определяется как отношение средней напряженности поля к локальной напряженности поля в области полимера, где наиболее интенсивно развиваются процессы распада макромолекул, например, у вершин микроострий на электродах. Следовательно, зависимость электрической долговечности полимеров от температуры и напряженности постоянного электрического поля может быть представлена в виде

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{D^+ - el_0 qF}{k_B T}\right). \quad (2)$$

Этот результат хорошо согласуется с известными экспериментальными данными о температурной и полевой зависимости долговечности полимерных диэлектриков в постоянном электрическом поле в условиях подавления частичных разрядов. Если учесть, что значение q зависит от напряженности электрического поля F , причем зависимость $q(F)$ можно аппроксимировать ломаной линией, состоящей из нескольких линейных участков [55], то становится понятной причина возникновения изломов, наблюдаемых для некоторых полимеров на линеаризованной зависимости $\lg \tau$ от F .

Двухстадийный механизм распада макромолекул в электрическом поле использован в работах [54; 56] для объяснения закономерностей кратковременной электрической прочности полимерных пленок. Было показано, что зависимость пробивной напряженности от скорости возрастания напряжения на образце имеет вид

$$F_{br}(\dot{F}) = \frac{k_B T}{e l_0 q \xi_i} \ln \dot{F} + B_i, \quad (3)$$

где $q \xi_i$ — коэффициент электрических перенапряжений при пробое полимера на i -ом участке зависимости $q(F)$;

B_i — начальная ордината прямой, параметры которой определены для i -го линейного участка ломаной, аппроксимирующей зависимость $F_{br}(\lg \dot{F})$.

Величина B_i таким образом зависит от T , ξ_i и D^+ . Из соотношения (3) следует, что пробивная напряженность должна возрастать при увеличении скорости подъема напряжения на образце, причем в общем случае данная зависимость представляет собой ломаную линию. Однако чем больше $q \xi_i$, тем меньший наклон должна иметь прямая $F_{br}(\ln \dot{F})$, т. е. можно ожидать, что для некоторых полимеров, пробой которых реализуется в области больших значений $q \xi_i$, пробивная напряженность не должна зависеть от скорости возрастания напряжения.

Для фиксированного значения \dot{F} температурная зависимость F_{br} имеет вид

$$F_{br} = \frac{k_B T}{e l_0 q \xi_i} \ln \left(\frac{e l_0 q \xi_i \tau_0 \dot{F}}{k_B T} \right) + B_i', \quad (4)$$

где B_i' — слагаемое, аналогичное B_i в выражении (3).

Величины ξ_i от температуры практически не зависят. Множитель $\ln(e l_0 q \xi_i \tau_0 \dot{F} / k_B T)$ в (4) отрицателен при всех реальных температурах и скоростях возрастания средней напряженности поля и слабо зависит от температуры. Следовательно, для фиксированного значения \dot{F} пробивная напряженность при возрастании температуры должна снижаться приблизительно по линейному закону. Увеличение \dot{F} приводит к уменьшению абсолютного значения величины, стоящей под логарифмом в (4), что эквивалентно уменьшению угла наклона прямой $F_{br}(T)$.

Отметим, что эти выводы также хорошо согласуются с известными экспериментальными данными о закономерностях кратковременной электрической прочности полимеров в постоянном электрическом поле [55–57].

В случае переменного поля, в условиях которого чаще всего применяется полимерная изоляция, электрическая прочность полимеров значительно ниже, чем в постоянном [58; 59]. Данный факт указывает на существенные различия в скорости дефектообразования в полимерах в переменном и постоянном полях. Авторами [51] было предложено объяснение различия электропрочностных свойств полимеров в постоянных и переменных полях с точки зрения механизма полевой ионизации. Было показано, что снижение долговечности полимерных диэлектриков в переменном поле обусловлено дополнительным (по сравнению с постоянным полем) фактором, ускоряющим накопление дефектов в полимерном диэлектрике.

Известно, что в переменном электрическом поле в полимерных диэлектриках наблюдается довольно интенсивная электролюминесценция (ЭЛ) [60; 61]. Испускание света в полимере происходит в результате релаксации возбужденных состояний, возникающих при рекомбинации инжектированных из электродов носителей зарядов (электронов из катода и дырок — положительных молекулярных ионов, накапливающихся у анода). В результате электронно-дырочной рекомбинации выделяется значительная энергия. По оценке [62], при рекомбинации зарядов в конденсированных органических соединениях выделяется энергия 4.5-7.5 эВ. Она превосходит энергию возбуждения фотолюминесценции и энергию разрыва ковалентных химических связей. При электронно-дырочной рекомбинации образуются как синглетные, так и триплетные возбужденные состояния в соотношении 1:3 [63]. Возбужденные синглетные состояния релаксируют вследствие излучательных переходов (флуоресценции) за время $\sim 10^{-8}$ с. Время жизни триплетных возбужденных состояний значительно больше. Они безызлучательно релаксируют и вызывают разрывы связей в макромолекулах с образованием свободных радикалов, что ведет к появлению химических дефектов в полимере, являющихся электронными ловушками, на которые могут туннелировать электроны, что, в свою очередь, приводит к ускорению ионизации и снижению электрической прочности полимеров в переменном поле.

1.1.2. Импульсный электрический пробой

В последние годы значительно возрос интерес к изучению особенностей импульсного пробоя диэлектриков [1; 13; 65–85], в том числе полимерных [1; 13; 81–87]. Исследование динамического разрушения полимерных диэлектриков, происходящего при воздействии на них электрических импульсов с большой крутизной фронта, представляет большой интерес с точки зрения физики полимерных диэлектриков. Авторы работы [88] отмечают, что "...эксперименты по динамическому разрушению выявляют целый ряд эффектов, которые показывают принципиальное отличие быстрого динамического разрыва (пробоя) материалов от аналогичного процесса при квазистатических воздействиях...".

Можно говорить о двух методах оценки импульсной электрической прочности полимеров. Первый заключается в воздействии на исследуемый образец последовательности одинаковых монополярных электрических импульсов и определении числа импульсов после воздействия которых происходит пробой [5; 13]. Данный метод удобен для изучения различного рода накопительных процессов: накопления в полимере заряда и инициируемых электрическим полем дефектов. Изменяя амплитуду импульсов, частоту повторения и скважность можно оценить их влияние на скорость накопительных и релаксационных процессов. Однако интерпретация экспериментальных данных, полученных данным методом, вызывает определенные трудности, поскольку инициируемые электрическим полем процессы оказываются самосогласованными. Например, инжекция в полимер электрических зарядов влияет на распределение электрического поля, которое, в свою очередь, определяет скорость инжекционных процессов. Поэтому каждый импульс изменяет условия, при которых будут реализовываться накопительные процессы при последующем приложении импульсов.

Второй метод оценки импульсной электрической прочности заключается в воздействии на образец одиночного монополярного электрического импульса, как правило, вызывающего пробой полимерного образца. Показано [18], что в полимерных пленках толщиной менее 10 мкм реализуется так называемый "одношаговый" пробой. При одношаговом пробое энергия электрического поля,

запасенная в образце (ее величина определяется емкостью конденсатора, образованного полимерной пленкой и системой электродов, а также напряжением на образце в момент формирования проводящего канала) затрачивается только на формирование проводящего канала. Расчеты параметров такого канала, выполненные авторами работы [18], показывают, что его диаметр может составлять несколько нанометров, а время формирования ~ 1 нс, причем данный канал способен пропускать токи плотностью $\sim 10^7$ А/см².

Прежде чем обсуждать возможные физические механизмы развития импульсного пробоя при воздействии на исследуемые полимерные образцы одиночных импульсов, рассмотрим установленные на сегодняшний день его основные закономерности.

Прежде всего следует отметить, что пробой преимущественно наблюдается на переднем фронте импульса [6; 89; 90], хотя возможны пробои как на плато [6; 91], так и на заднем фронте импульса [89].

Импульсный электрический пробой полимеров происходит не мгновенно после приложения напряжения, а через некоторое время, называемое временем задержки [2; 4; 77; 91]. В зависимости от амплитуды импульса и крутизны его фронтов, время задержки может варьироваться в широких пределах от единиц до сотен наносекунд. Этот результат согласуется с концепцией инкубационного времени разрушения [88; 89], природа которого обусловлена подготовительными релаксационными процессами развития микродефектов в структуре материала. Выяснение их физической природы непосредственно связано с физической моделью пробоя, но по данному вопросу существуют различные точки зрения. С точки зрения концепции ударной ионизации — это время, необходимое для образования электронной лавины [4; 77], а с точки зрения модели полевой ионизации макромолекул — это время, необходимое для достижения критической концентрации образующихся в результате полевой ионизации положительных молекулярных ионов (дырок) [6; 7].

Влияние длительности наносекундного импульса на пробивные напряженности ПММА и капрона исследовалось в работе [66]. Результаты

исследования в этой работе для коротких импульсов представлены на Рисунке 1, а для более длительных импульсов на Рисунке 2. Несмотря на то, что некоторые исследователи [92; 93] утверждают, что длительность импульса не оказывает сильного эффекта на пробивную напряженность полимеров в наносекундном временном диапазоне, некоторые выражения для пробивной напряженности, полученные другими авторами [94–96], содержат временной фактор. Стоит отметить, что в случае последних пробивная напряженность имеет тенденцию к уменьшению с увеличением длительности импульса. Утверждается, что влияние длительности импульса на пробивную напряженность обусловлено связью между непосредственно формирующей временной задержкой t_f и пробивной напряженностью F_{br} , где t_f это время, необходимое начальным электронам для завершения лавинного пробоя [66]. Используя статистическое распределение Вейбулла, авторы [66] получили следующие выражения для F_{br} :

$$F_{br}(\tau) = \begin{cases} F_{br1} \tau^{-r} & (\tau \leq t_{f_max}) \\ F_{brc} & (\tau > t_{f_max}) \end{cases} \quad (5)$$

где t_{f_max} – максимальное значение формирующей временной задержки.

Если длительность импульса τ больше t_{f_max} и время нарастания импульса фиксировано, то лавинный пробой может легко завершиться в течении импульса, т. е. в случае приложения длительного воздействия увеличение ширины импульса практически не влияет на F_{br} . Стоит отметить, что выражение (5) применимо только в наносекундном временном масштабе, поскольку физическим механизмом эффекта длительности импульса является, как полагают авторы, лавинный пробой, который может наблюдаться только в таком временном диапазоне. Таким образом, зависимость F_{br} от τ подчиняется отрицательному степенному закону при оптимальных значениях константы $r \approx 0,2-0,4$ в пределах t_{f_max} [66].

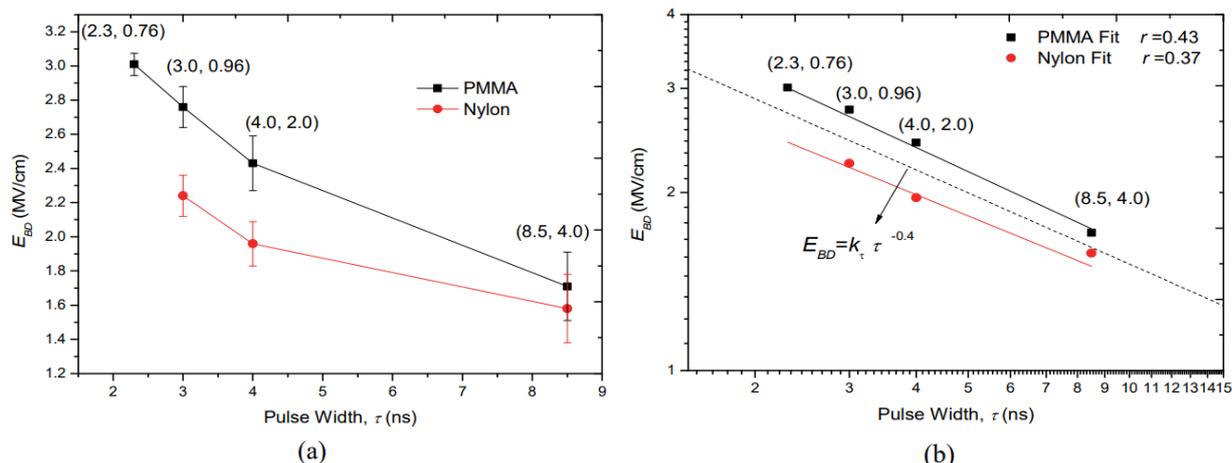


Рисунок 1 – Экспериментальные данные о влиянии длительности импульса на пробивные напряженности ПММА и капрона: (а) необработанные экспериментальные данные, (б) линейная аппроксимация в двойных логарифмических координатах [66]

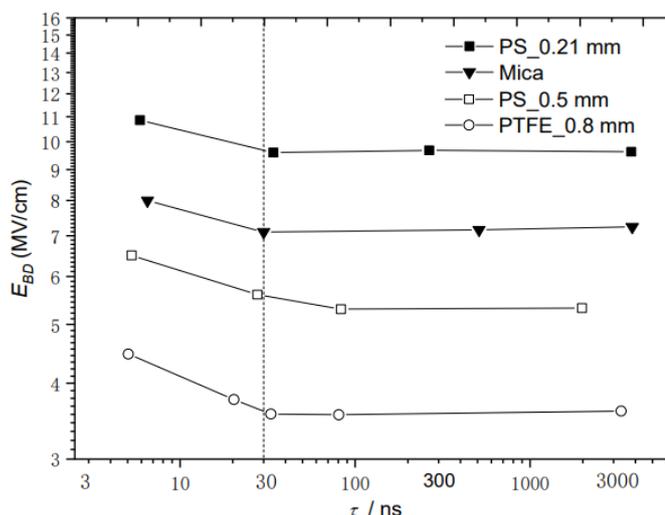


Рисунок 2 – Экспериментальные данные о влиянии ширины импульса на пробивные напряженности ПТФЭ и полистирола при воздействии длительных импульсов [66]

Известен ряд работ, в которых исследовалось влияние крутизны фронта импульса на величину F_{br} образцов различных полимерных диэлектриков толщиной от 50 до 2000 мкм [3; 6; 7; 97-99]. Авторами [3; 7; 99] для образцов ПЭТФ, ПЭ [3] и акриловой ленты [99] на зависимости $F_{br}(dV/dt)$ зафиксировано только увеличение F_{br} при увеличении крутизны фронта импульса напряжения. При импульсном пробое пленок ПП авторами [6] эффект влияния крутизны фронта импульса на пробивную напряженность не зафиксирован, но в работе [100] он наблюдался. Существование минимума пробивной напряженности на зависимости

$F_{br}(dV/dt)$ было зарегистрировано авторами [90] для таких полимеров как ПТФЭ, ПЭТФ и ПИ. Цитируемые выше публикации, несмотря на противоречивость представленных в них результатов, свидетельствуют о заметном влиянии крутизны фронта импульса на импульсную электрическую прочность полимеров.

Влияние толщины полимерного диэлектрика на величину пробивной напряженности при исследовании образцов из ПЭ, ПММА, ПЭТФ и ПИ толщиной от 0,5 до 3,5 мм было получено авторами [78]. Результаты этих исследований представлены на Рисунке 3. Показано, что в двойной логарифмической системе координат для всех четырех полимеров характерна линейная зависимость пробивной напряженности от толщины образца, причем угловой коэффициент зависимости практически одинаков и равен $-1/8$ [78].

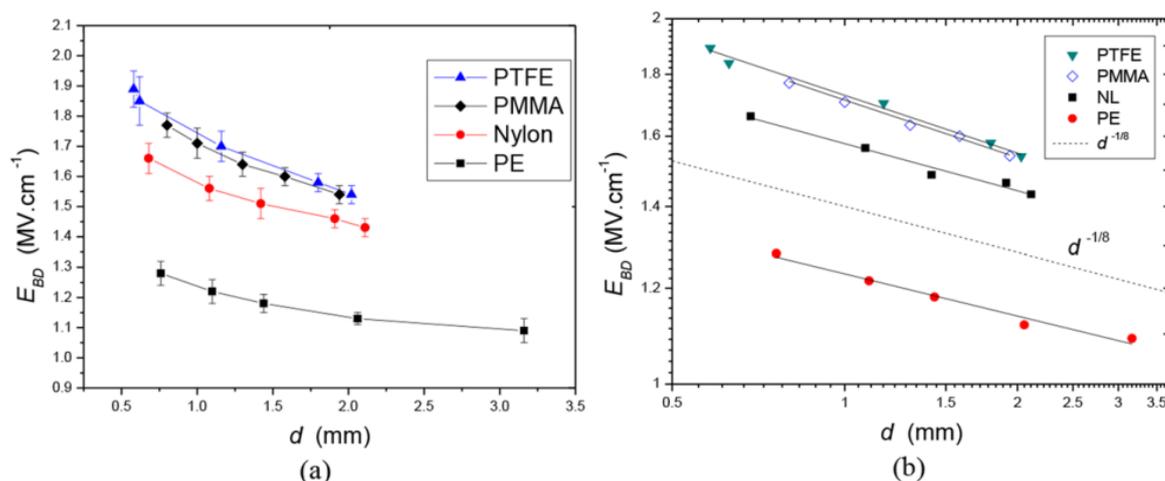


Рисунок 3 – Экспериментальные данные о влиянии толщины полимера на их пробивные напряженности при воздействии импульса напряжения: (а) необработанные экспериментальные данные, (б) линейная аппроксимация в двойных логарифмических координатах [78]

По мнению авторов [101] влияние типа полимера на пробивную напряженность связано с поляризацией диэлектриков, которая определяется относительным смещением отрицательных и положительных зарядов атомов или молекул, ориентацией диполей по направлению поля и разделением подвижных носителей заряда на границах раздела примесей или других интерфейсах, которые происходят под действием внешнего электрического поля [102]. В частности, авторами [101] было показано, что в наносекундном временном масштабе

происходит только электронная поляризация, а другие механизмы поляризации не возникают из-за малого времени воздействия поля.

Кроме вышеперечисленных эффектов, как материал, так и конфигурация электродов оказывают влияние на пробивные напряженности полимерных диэлектриков [4; 75]. Влияние материала электрода на значение пробивной напряженности полимера эквивалентно влиянию на неё работы выхода из соответствующего металла. Например, полученные в работе [75] экспериментальные результаты показывают, что большее значение работы выхода соответствует большей пробивной напряженности.

Стоит также отметить, что полярность подаваемого на полимерный диэлектрик импульса также может оказывать существенное влияние на электропрочностные характеристики образца. Соответствующие эксперименты были проведены с использованием конических электродов в работе [75]. Результаты показали, что, вне зависимости от того, было поле квазиоднородным или неоднородным, пробивная напряженность под действием импульса положительной полярности оказывается меньше соответственной напряженности при отрицательной полярности импульса.

Влияние полярности импульса на пробивную напряженность можно объяснить с точки зрения теории объемного заряда. Когда импульс отрицательный, из электрода испускаются электроны и вблизи высоковольтного электрода образуется отрицательный объемный заряд. Когда импульс положительный, испускаются дырки и образуется положительный объемный заряд [103]. Поскольку дырки в большинстве полимеров обладают более высокой подвижностью, чем электроны [104], отрицательный объемный заряд, образованный электронами, находится ближе к высоковольтному электроду, чем тот, который образован дырками. Следовательно, ослабляющий эффект отрицательного объемного заряда, таким образом, сильнее, чем у положительного объемного заряда.

1.2. Инжекция и накопление объемного заряда в полимерных диэлектриках

При воздействии сильных электрических полей в полимерных диэлектриках происходит накопление ОЗ. Формирование и динамика ОЗ внутри диэлектрических материалов в таких условиях определяют распределение внутреннего электрического поля и оказывают сильное влияние на электрическую прочность полимеров [105–107].

ОЗ накапливается в объеме полимерного диэлектрика за счет инжекции электронов и дырок из электродов [108–110] или вследствие ионизации полимерных макромолекул [10; 52].

Инжекция носителей заряда из электродов происходит под действием электрического поля, причем её интенсивность определяется барьером, возникающим на границе между электродом и полимером. В случае неорганических диэлектриков для определения возникающих при этом инжекционных токов в основном используют уравнения, схожие с уравнениями, описывающими токи полевой и термоионной эмиссии из металла в вакуум [109]. Причем такие же уравнения без достаточных оснований используются и для описания инжекции электронов и дырок в органические молекулярные твердые тела [111; 112], в которых проводимость носит прыжковый характер и представления зонной теории твердого тела неприменимы. Исходя из этого в последние десятилетия поднимался вопрос о туннелировании носителей заряда из металла на локальные состояния в органических материалах [108; 110; 113; 114]. Так, авторами [108] рассматривалась инжекция электронов из электрода в полимерный диэлектрик, обусловленная электронной эмиссией, а авторами [110] была предложена модель для описания инжекции дырок из металла в органические молекулярные твердые тела. Также было показано, что полный инжекционный ток ограничен процессом туннелирования между уровнями молекулы и состояниями в металле [110].

Накопление ОЗ в диэлектриках обсуждалось во многих работах [115–119], авторы которых пришли к общему мнению, что инжекция электронов и дырок из

электродов возникает в местах повышенной (по сравнению со средним значением) напряженности электрического поля. Такими областями, например, могут быть микровыступы на электродах. К примеру, в работе [115] рассматривается накопление ОЗ при учете влияния напряженности поля на скорость выхода электронов с ловушек по механизму Пула-Френкеля. Авторы [116; 117; 120] описали туннельную инжекцию электронов из эмиттера в сильном электрическом поле и определили её как причину возникновения заряда.

Для моделирования реального влияния ОЗ на полевую эмиссию, связанную с микроскопическим выступом, применяются модели сферического концентрического конденсатора [121; 122] или модели с более сложной геометрией [122; 123], а для оценки напряженности поля у границы прорастания ОЗ вблизи эмиттера используются уравнение Пуассона. При этом стоит отметить, что, например, модель сферического конденсатора согласуется с реальными условиями лишь при условии $F(r) \geq F_{cp}$ (r — радиус сферического конденсатора, являющегося эмиттером электронов; F_{cp} — средняя напряженность поля, соответствующая полю в образце плоской геометрии).

Полученные результаты говорят о том, что отрицательный ОЗ существенно ограничивает поле вблизи микроскопических выступов на катоде [121]. При рассмотрении инжекции дырок с анода ОЗ также будет ограничивать поле у анода соответственно, при этом максимальная напряженность поля у анода достигнет более высоких значений по сравнению с предыдущим случаем, поскольку высота барьера для инжекции дырок превышает высоту барьера для инжекции электронов [121].

В сильных электрических полях носители заряда, как было отмечено выше, могут возникать в объеме полимерного диэлектрика вследствие полевой ионизации макромолекул, которая происходит за счет туннелирования электронов сквозь пониженный потенциальный барьер. Такой ионизационный переход электронов происходит с уровня НОМО макромолекулы на уровень LUMO другой макромолекулы или на глубокую ловушку. Константы скоростей ионизации, обусловленной такими переходами, определяются как $k_{HL} = \nu_0 D_{HL}$ и $k_{HT} = \nu_0 D_{HT}$

соответственно [52]. Здесь $\nu_0 \approx 10^{16} \text{с}^{-1}$, D_{HL} — прозрачность барьера при переходах НОМО \rightarrow LUMO, D_{HT} — прозрачность барьера при переходах НОМО \rightarrow ловушка. Ионизация макромолекул, обусловленная переходами НОМО \rightarrow LUMO и НОМО \rightarrow ловушка, приводит к накоплению в локальной области полимера электронов и дырок, характеризуемых некоторой равновесной концентрацией, величина которой определяется разницей между скоростью ионизационного процесса и оттоком носителей заряда из данной области.

Исследования показывают, что процессы перемещения и накопления ОЗ определяются глубиной и количеством ловушек, образованных на физических и химических дефектах полимерных диэлектриков [124; 125]. Теоретически, основываясь на исследованиях последнего десятилетия, мелкие ловушки подавляют перераспределение неоднородного электрического поля, что приводит к улучшению характеристик электрического пробоя [124]. Глубокие ловушки, в свою очередь, могут надолго захватывать свободные заряды в материалах, что ведет к уменьшению количества зарядов, участвующих в электропроводности и, соответственно, приводит к увеличению значений пробивной напряженности поля [125].

В работе [126] было проведено исследование электрических пробивных характеристик пленок типичных полимерных диэлектриков (полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), ПП и ПИ) в зависимости от глубины ловушек. Результаты экспериментального исследования этих пленок показывают сильную взаимосвязь между пробивной напряженностью и глубиной ловушки, причем наличие глубоких ловушек ($\sim 0,75$ эВ и более) приводит к увеличению пробивной напряженности [126]. Также численно установлено, что перераспределение электрического поля, вызванное наличием объемного заряда, сильно влияет на пробивные характеристики полимерных диэлектриков в постоянном поле и может привести к значительному снижению электрической прочности этих материалов.

Таким образом, особенностью полимерных диэлектриков следует считать высокую концентрацию в них ловушечных состояний, распределенных по глубине

(энергии). Кинетику накопления ОЗ в полимерах можно описать, используя уравнение баланса, имеющее вид

$$\frac{d}{dt}n_t(E, x, t) = k_{\text{захв}}[g(E) - n_t(E, x, t)]n_0(x, t) - k_{\text{осв}}(E)n_t(E, x, t), \quad (6)$$

где $n_t(E, x, t)$ — концентрация электронов на ловушках глубиной E в момент времени t в точке x ;

$k_{\text{захв}}$ — константа скорости захвата электронов на ловушки;

$n_0(x, t)$ — концентрация свободных электронов в момент времени t в точке x ;

$k_{\text{осв}}(E)$ — константа скорости освобождения электронов из ловушек глубиной E .

Первое слагаемое в уравнении (6) определяет скорость захвата носителей заряда на ловушки, а второе — скорость их опустошения (освобождения зарядов).

Полная концентрация занятых электронами ловушечных состояний определяется как

$$n_t(x, t) = \int_0^{E_g} n_t(E, x, t) dE. \quad (7)$$

Подробно рассмотрен частный случай решения уравнения (6), соответствующий стационарной задаче ($dn_t(E, x, t)/dt = 0$) [55; 127] при различных функциональных зависимостях $g(E)$.

В простейшем случае, для модели полимера с моноэнергетическими ловушками, когда $g(E) = N_t \delta(E - E_t)$, где N_t — концентрация ловушечных состояний, а E_t — их глубина, уравнение, определяющее взаимосвязь между концентрациями свободных электронов и электронов, захваченных на ловушки, имеет вид

$$n_t(x) = \frac{N_t}{1 + \frac{k_{\text{осв}}}{k_{\text{захв}}} n_0^{-1}(x)}. \quad (8)$$

В полимерных диэлектриках большинство ловушек электронов являются ловушками структурного типа, которые представляют собой нанополости, образующиеся при переплетении макромолекул [128]. Для таких ловушек

$$k_{\text{зах}} = \sigma_c v_t, \quad (9)$$

где σ_c – сечение захвата электрона структурной ловушкой; $\sigma_c \approx 10^{-19} \text{ м}^2$, $v_t \approx 10^5 \text{ м/с}$.

Концентрация структурных ловушек в полимерах велика и оценивается в $\sim 10^{25} \text{ м}^{-3}$. Освобождение электронов из этих ловушек возможно вследствие исчезновения ловушек (полостей) из-за теплового движения сегментов макромолекул. В этом случае скорость опустошения ловушки определяется как

$$k_{\text{осв}} = \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{E_s}{k_B T}\right), \quad (10)$$

где E_s – энергия активации сегментального движения, значение которой в гибкоцепных полимерах составляет 0,4–1,3 эВ и, судя по всему, слабо зависит от напряженности электрического поля [119], $\tau_0 = 10^{-13} \text{ с}$.

1.3. Явление электролюминесценции при разрушении диэлектриков

1.3.1. Вводные замечания

При воздействии сильных электрических полей на полимерный диэлектрик в нем наблюдается излучение света в видимой области спектра. Это явление называют электролюминесценцией полимеров. Оно наблюдается во многих полимерных диэлектриках на переменном [60; 129–133], постоянном [134] и импульсном [135–137] напряжениях. Наиболее яркое свечение возникает на переменном напряжении. В постоянном поле его интенсивность значительно ниже [134].

Было установлено, что ЭЛ и инжекция носителей заряда в полимерный диэлектрик возникают значительно раньше, чем в нем фиксируются какие-либо структурные изменения, характерные для процессов электрического старения полимеров [130; 138; 139]. Поэтому высказывались предположение, что именно ЭЛ является причиной ускорения процессов старения полимеров в переменном электрическом поле, а именно, незначительная ультрафиолетовая компонента (300–365 нм), присутствующая в спектре ЭЛ, способствует процессам деградации полимерных молекул [138; 140]. В настоящее время чаще всего ЭЛ рассматривается как фактор, сопутствующий процессам электрического

разрушения, а не как их причина. Это один из каналов диссипации энергии, выделяющейся в результате акта электронно-дырочной рекомбинации зарядов в полимерных диэлектриках.

1.3.2. Электролюминесценция в постоянном и переменном электрических полях

Причиной возникновения ЭЛ в постоянном и переменном электрических полях является электронно-дырочная рекомбинация [132; 141; 142]. Однако ее реализация на переменном и постоянном напряжении имеет свои особенности.

На переменном напряжении электроны, инжектированные из катода, и дырки — положительные молекулярные ионы, образующиеся около анода вследствие экстракции в него электронов из молекул [110; 143]. Инжектированные заряды захватываются на ловушки и формируют вблизи катода и анода, соответственно, отрицательный и положительный объемные заряды. При изменении полярности электродов ситуация меняется на противоположную. Теперь из электрода, ранее бывшего анодом, но изменившего свою полярность, инжектируются электроны, а из противоположного — дырки. Часть из них захватывается на ловушечные состояния, а часть свободных инжектированных носителей заряда рекомбинирует с ранее захваченными на ловушки зарядами противоположного знака. Поэтому лишь незначительная часть инжектированных зарядов способна дрейфовать вглубь полимерного материала. При последующем изменении полярности электродов ситуация повторяется.

Высокая интенсивность ЭЛ на переменном напряжении обусловлена высокой концентрацией зарядов обоих знаков, накапливающихся около электродов в течение каждого полупериода напряжения. Таким образом, ЭЛ на переменном напряжении возникает в приповерхностной области полимерного диэлектрика, а ее интенсивность контролируется инъекцией зарядов из электродов [133].

Иная ситуация реализуется в постоянном электрическом поле. Так же, как и в переменном поле, электроны и дырки инжектируются из соответствующих электродов, но теперь внешнее напряжение не изменяется. Электроны и дырки

движутся навстречу друг другу и, несмотря на низкую подвижность, успевают глубоко проникнуть в полимер и дойти до противоположных электродов. По мере дрейфа подвижные носители заряда встречаются с захваченными на ловушки зарядами противоположного знака и рекомбинируют. Следовательно, на постоянном напряжении ЭЛ является объемным эффектом, контролируемым процессом переноса зарядов. Поскольку в случае постоянного поля в объеме полимера концентрация носителей заряда в объеме полимера существенно меньше, скорость их рекомбинации ниже, поэтому ЭЛ будет менее интенсивной [133].

1.3.3. Электролюминесценция в импульсном электрическом поле

Известно всего лишь несколько работ, в которых авторы исследовали ЭЛ, возникающую при импульсном электрическом воздействии на полимерные диэлектрики. В работе [135] изучались закономерности ЭЛ при воздействии на пленку ПЭТФ одиночного электрического импульса. Временные характеристики свечения, возникающего при воздействии на образцы ПЭНП электрических импульсов, изучались в работе [137], а в пленочных образцах полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) в работе [144]. Авторы [136] рассматривали закономерности ЭЛ в пленке ПЭТФ при перекрестном воздействии на нее последовательности монополярных электрических импульсов и постоянного электрического поля.

Обратимся к рассмотрению результатов, полученных в этих работах. Было установлено, что ЭЛ возникает на переднем и заднем фронтах импульсов, но на переднем фронте импульса регистрируется более яркая вспышка, чем на заднем. На переднем фронте электрического импульса при достижении некоторого критического напряжения возникает свечение, яркость которого быстро возрастает по мере увеличения напряжения на образце. Максимального значения оно достигает в момент перехода от фронта импульса к его плато. Далее интенсивность свечения быстро уменьшается. По данным [144] в пленке ПЭВП при выходе на плато интенсивность свечения быстро уменьшается примерно на порядок величины за время 3 мкс.

Было установлено [135], что амплитуда свечения практически не зависит от длительности электрического импульса, но существенно возрастает при увеличении крутизны его переднего фронта. Увеличение амплитуды электрического импульса также приводит к значительному возрастанию яркости ЭЛ. Однако здесь необходимо учитывать тот факт, что при увеличении амплитуды электрического импульса и сохранении длительности его фронта, крутизна фронта импульса возрастет.

Полярность и материал электродов оказывают заметное влияние на амплитуду световых импульсов. Интенсивность свечения возрастает в случае, когда материал катода имеет меньшую работу выхода. Например, замена золотого катода на алюминиевый приводит к десятикратному увеличению яркости ЭЛ [136].

Авторы [135] отмечают, что спектр импульсной ЭЛ в пленке ПЭТФ располагается в области от 450 до 650 нм. Сопоставление спектра ЭЛ пленки ПЭТФ, зарегистрированного на импульсном напряжении, со спектром фотолюминесценции данного полимера при 77 К [136] показывает их сходство. Они располагаются в одной и той же области длин волн, причем местоположения характерных пиков на спектрах также совпадают.

В случае коротких электрических импульсов электронно-дырочная рекомбинация не может рассматриваться как причина возникновения ЭЛ. При длительности переднего фронта импульса $\sim 10^2$ нс глубина прорастания инжектированного заряда в полимер оценивается в десятые доли микрона [7], поэтому даже в пленках толщиной в несколько микрометров области накопления отрицательного и положительного ОЗ разнесены в пространстве. Авторы [135] полагают, что причиной импульсной ЭЛ в пленках ПЭТФ является флуоресценция, возникающая вследствие ударного возбуждения макромолекул электронами, инжектированными из катода и ускоренными электрическим полем. Вследствие быстрого непрерывного возрастания напряжения на образце накапливающийся вблизи инжектирующего электрода ООЗ не способен существенно ограничивать напряженность поля у катода и уменьшать инжекционный ток. Однако при переходе на плато импульса напряжение на образце перестает возрастать.

Возникает ограничение поля ООЗ, что приводит к существенному снижению эмиссионного тока и, как следствие этого, к уменьшению концентрации свободных электронов. Поэтому вероятность ударного возбуждения макромолекул значительно уменьшается. Таким образом, концентрация возбужденных макромолекул, а, следовательно, и ЭЛ, будут значительными только на переднем фронте импульса, быстро затухая с переходом на высоковольтное плато. К сожалению, данные соображения, высказанные авторами [135], являются качественными и не подкреплены какими-либо количественными оценками.

Основные выводы по Главе 1

Представленный в данном разделе аналитический обзор литературы по вопросу импульсной электрической прочности полимерных диэлектриков позволяет сделать следующие выводы:

1. В настоящее время еще не сложилась единая точка зрения на физический механизм развития импульсного электрического пробоя полимерных диэлектрических пленок. По нашему мнению, механизм пробоя, основанный на представлении о полевой ионизации (автоионизации) полимерных макромолекул наиболее физически аргументирован, широко используется для объяснения электрического старения и пробоя полимеров на постоянном и переменном напряжении, но может быть применен для объяснения особенностей импульсной электрической прочности полимерных пленок.

2. При импульсной электрической нагрузке полимерной пленки, несмотря на кратковременность воздействия электрического поля на полимерный диэлектрик (~100 нс), в него инжектируются носители зарядов (электроны и дырки) и в непосредственной близости от электродов накапливается объемный гомозаряд, который приводит к перераспределению электрического поля в объеме полимера. Реализуется самосогласованная задача при расчете распределения полей и зарядов. Этот факт следует учитывать при оценке реально достижимой напряженности электрического поля в полимерной пленке.

3. При воздействии на полимерную диэлектрическую пленку электрических импульсов наблюдается ЭЛ. Наиболее яркая вспышка света возникает на переднем фронте импульса. Полагают, что причиной импульсной ЭЛ в этом случае является не электронно-дырочная рекомбинация, как это происходит на постоянном и переменном напряжениях, а релаксация энергии возбужденных электронным ударом макромолекул. Импульсная ЭЛ полимеров рассматривается как фактор, сопутствующий развитию электрического пробоя и не оказывающий на него заметного влияния, но при этом не анализируется роль в развитии пробоя возбужденных макромолекул, которые способны дезактивироваться по безызлучательному механизму, образуя свободные радикалы или молекулярные ионы.

4. Использование в качестве объектов исследования полимерных пленок микронной толщины при однократном воздействии на них электрического импульса длительностью ~ 10 мкс при крутизне фронта импульса 10^9 – 10^{10} В/с представляется наиболее предпочтительным, поскольку позволяет изучить явление импульсного электрического пробоя в условиях, когда в пленке в полной мере не реализуется режим ограничения поля объемным зарядом и не возникают побочные явления (частичные разряды, образование дендритов и прочие эффекты).

Глава 2. Методика экспериментальных исследований

2.1. Объекты исследования

Объектами при исследовании импульсного пробоя были полимерные конденсаторные пленки промышленного производства: ПК толщиной 3 мкм, ПП толщиной 2 мкм и ПЭТФ толщиной 2,5 мкм.

Данные полимеры обладают различной морфологией структуры материала, характеризуются различной степенью полярности и разными значениями температуры размягчения и стеклования, что позволяет выявить общие закономерности и особенности развития импульсного пробоя в полимерных пленках.

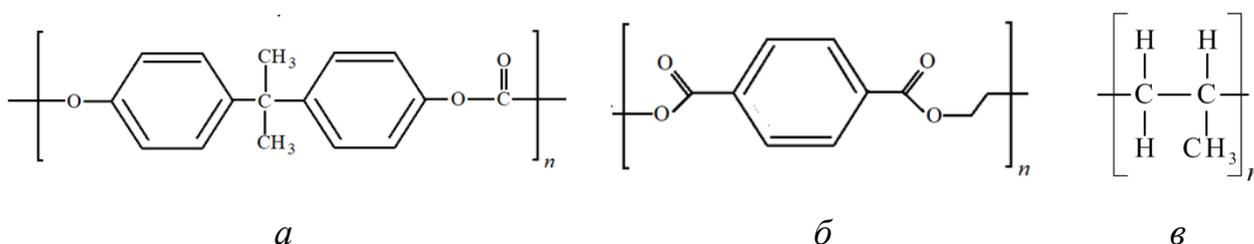


Рисунок 4 – Структурные формулы мономерных звеньев ПК (а), ПЭТФ (б) и ПП (в)

ПК представляет собой линейный полиэфир угольной кислоты. Формула мономерного звена ПК представлена на Рисунке 4, а. ПК является полярным полимером с диэлектрической проницаемостью $\epsilon \approx 3,1$. Макромолекулы ПК обладают большой жесткостью, характеризуются ограниченным вращением ароматических ядер и наличием сравнительно больших участков, не содержащих полярные группы. Поэтому ПК имеет слабую тенденцию к кристаллизации. Температура стеклования T_g этого полимера составляет 414–422 К, а область рабочих температур 393–404 К [145].

ПЭТФ относится к группе алифатически-ароматических полиэфиров. Это аморфно-кристаллический полимер. Формула его мономерного звена представлена на Рисунке 4, б. ПЭТФ характеризуется слабой степенью полярности с $\epsilon \approx 3,0$ –3,1. Значение T_g соответствует области температур 343–353 К. При 358–373 К он переходит в высокоэластичное состояние и легко поддается растяжению [146].

ППП является продуктом полимеризации пропилена и принадлежит к классу полиолефинов. Формула мономерного звена изотактического ППП представлена на Рисунке 4, в. В изотактическом ППП группы CH_3 располагаются по одну сторону от плоскости цепи. ППП является неполярным полимером с $\varepsilon \approx 2$, значение T_g для которого лежит в диапазоне 253–263 К. Степень кристалличности этого полимера составляет 50–75% [147].

2.2. Методические особенности определения импульсной электрической прочности полимерных пленок

Испытания на пробой полимерных пленок в импульсном электрическом поле проводились при температурах от 293 до 363 К. Эти испытания заключались в однократном воздействии на пленку высоковольтного импульса отрицательной полярности. Амплитуда импульса могла варьироваться в диапазоне от 500 до 2500 В, а длительность переднего фронта могла изменяться в пределах от 100 до 4000 нс. Длительность высоковольтного плато импульса, на котором напряжение на образце оставалось практически неизменным, составляло ~ 100 мкс. На заднем фронте импульса происходил медленный (в течение нескольких миллисекунд) спад напряжения.

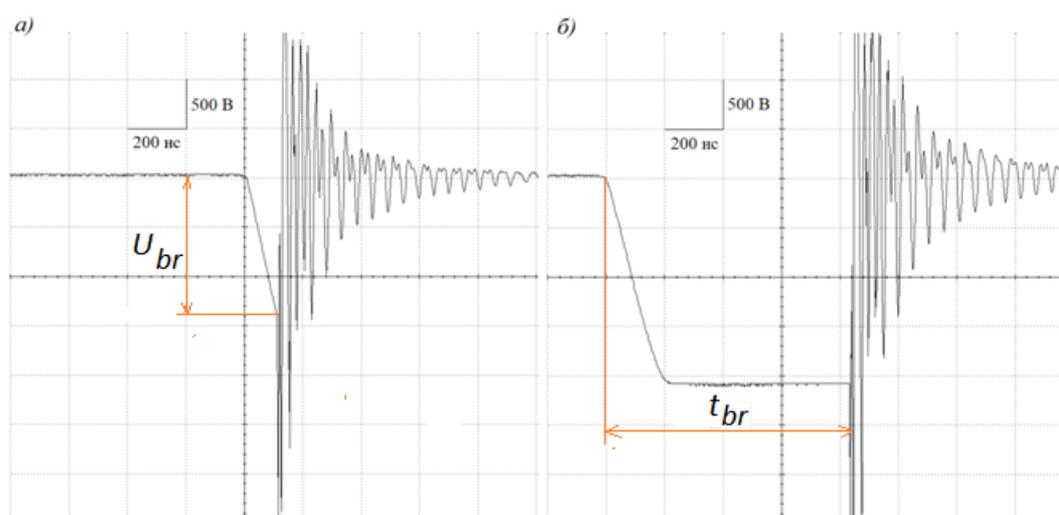


Рисунок 5 – Типичные осциллограммы сигналов, регистрируемых при пробое образцов на фронте (а) и плато (б) импульса

При импульсном электрическом воздействии пробой полимерной пленки может возникать как на фронте, так и на плато импульса (Рисунок 5). В первом случае

для количественной оценки электрической прочности можно использовать значение напряжения на образце в момент пробоя (пробивное напряжение U_{br}) (Рисунок 5, а). Если используемая электродная система в области пробоя пленки обеспечивает распределение электрического поля, близкое к однородному, то для оценки электрической прочности удобно использовать пробивную напряженность, определяя ее как

$$F_{br} = \frac{U_{br}}{d}. \quad (11)$$

При пробое на плато импульса вместо U_{br} для оценки электрической прочности полимера целесообразно использовать время до пробоя t_{br} , определяемое от начала импульса до момента пробоя, и указывать значение амплитуды импульса (Рисунок 5, б).

2.3. Статистическая обработка результатов электрических испытаний на пробой

При проведении электрических испытаний на пробой результаты измерений U_{br} и t_{br} характеризуются значительным разбросом значений. Поэтому для обоснованной оценки их величин необходимо проводить статистическую обработку результатов измерений. Использование функции распределения пробивных напряжений либо функции распределения времени до пробоя позволяет наиболее полно и объективно оценить полученные результаты.

В данной работе при каждом изменении значения амплитуды или крутизны переднего фронта импульса, а также при изменении температуры, проводились испытания на пробой не менее 50 образцов данной полимерной пленки. При этом определялись значения пробивной напряженности F_{br} и время до пробоя t_{br} . На основании совокупности полученных данных рассчитывалась эмпирическая функция распределения $f(\Phi)$, определяющая либо вероятность пробоя полимерной пленки при достижении напряжения U (напряженности электростатического поля F), либо вероятность пробоя за время t . Значения $f(\Phi)$ рассчитывались по формуле:

$$f(\Phi) = \frac{n}{N}, \quad (12)$$

где N — число выполненных испытаний на пробой, $N \geq 50$; значение n определяет число образцов, пробившихся на фронте при напряженности поля меньшей или равной F (тогда $\Phi \equiv F$), либо пробившихся за время, не превышающее t (тогда $\Phi \equiv t$).

Для статистического анализа данных об электрической прочности полимерных материалов использование распределения Вейбулла считается наиболее обоснованным, поскольку является распределением, соответствующим отказу слабейшего звена системы, что отвечает условиям, при которых происходит электрический пробой [148]. Распределение Вейбулла может быть использовано и для статистических оценок результатов импульсного пробоя [148-150]. В данном случае для аппроксимации эмпирической функции распределения (12) применяется двухпараметрическое распределение Вейбулла, которое определяется следующим соотношением

$$f(\Phi) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\Phi}{F_0} \right)^m \right], \quad (13)$$

где m — параметр формы;

F_0 — параметр масштаба.

В качестве примера на Рисунке 6 на вейбулловской вероятностной бумаге представлены типичные эмпирические функции распределения пробивной напряженности, полученные при импульсном электрическом пробое пленок ПК и ПЭТФ при комнатной температуре. Видно, что в рассматриваемых координатах функции распределения могут быть аппроксимированы прямыми, параметры которых (угловой коэффициент и начальная ордината) определяются с помощью метода наименьших квадратов. На основании этих параметров определяются значения m и F_0 , которые в дальнейшем используются для расчета математического ожидания пробивной напряженности \tilde{F}_{br} и дисперсии σ .

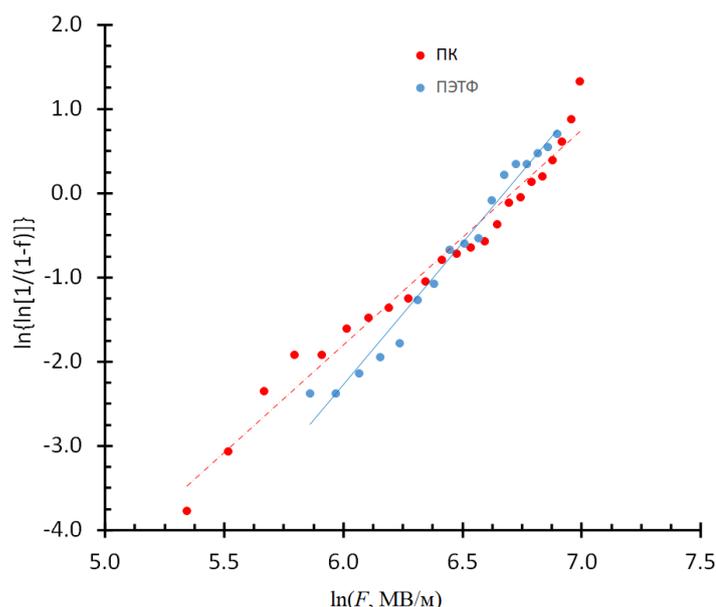


Рисунок 6 – Типичные линейризованные функции распределения Вейбулла, полученные для пленок ПК и ПЭТФ

Для расчета \tilde{F}_{br} и σ используются следующие соотношения [151]:

$$\tilde{F}_{br} = F_0 \Gamma\left(1 + \frac{1}{m}\right), \quad (14)$$

$$\sigma^2 = F_0^2 \left[\Gamma\left(1 + \frac{2}{m}\right) - \Gamma^2\left(1 + \frac{1}{m}\right) \right]. \quad (15)$$

Отметим, что на основании данных о m и F_0 могут быть рассчитаны и другие моменты распределения Вейбулла, например, коэффициент асимметрии и эксцесс [152]:

$$\mu_k = F_0^k \int_0^{\infty} x^{\frac{k}{m}} \exp(-x) dx. \quad (16)$$

При $k = 3$ определяется значение коэффициента асимметрии, при $k = 4$ определяется эксцесс функции распределения.

2.4. Конструкция измерительной ячейки

Перед электрическими испытаниями на пробой полимерная пленка закреплялась в металлической кольцевой оправе (Рисунок 7) и устанавливалась в измерительную ячейку.

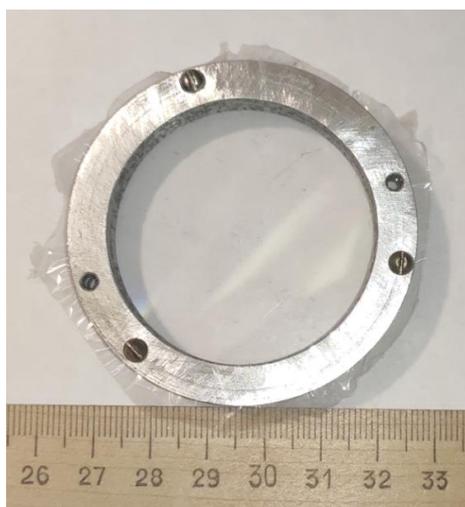


Рисунок 7 – Специальная кольцевая оправа с закрепленной полимерной пленкой

На Рисунке 8 представлено схематическое изображение (Рисунок 8, б) и фото (Рисунок 8, а) измерительной ячейки, используемой в данной работе.

Верхний (высоковольтный) электрод представлял собой стальной полированный до зеркального блеска шарик диаметром 6 мм, а нижний электрод из нержавеющей стали имел форму диска, торцы которого также полировались до зеркального блеска. Электрод в форме диска всегда находился под потенциалом земли и на него при проведении электрических испытаний надевалось кольцо с закрепленной полимерной пленкой. Высоковольтный электрод фиксировался на полимерной пленке под действием собственного веса. Для предотвращения возникновения краевых и поверхностных разрядов использовалось конденсаторное масло, которое заполняло межэлектродное пространство. После каждого пробоя заземленный электрод с установленным на него образцом пленки перемещался с помощью микроподвижек и, соответственно, высоковольтный электрод перемещался на другой участок пленки.

Используемая в данной работе электродная система типа сфера-плоскость обеспечивала распределение электрического поля в межэлектродном зазоре, близкое к однородному, а малая площадь контакта электрода с пленкой позволяла определять собственную импульсную электрическую прочность полимера, а не электрическую прочность, обусловленную наличием в полимерной пленке различных малоразмерных дефектов [56]



Рисунок 8 – Фотография (а) и схематическое изображение (б) измерительной ячейки для электрических испытаний полимерных пленок

Для проведения электрических испытаний на пробой при повышенных температурах образец нагревался с помощью элемента Пельтье. Постоянная температура поддерживалась с помощью электронного термостата, в котором в качестве датчика температуры использовалась термопара, помещенная внутри нижнего электрода, который находился под потенциалом земли. Точность поддержания температуры составляла ± 1 градус.

2.5. Блок-схема экспериментальной установки

Блок-схема экспериментальной установки для проведения электрических испытаний на пробой полимерной пленки представлена на Рисунке 9. Она состояла из генератора высоковольтных импульсов (ГВИ) отрицательной полярности, генератора импульсов запуска и синхронизации Г5-56, высоковольтного широкополосного делителя напряжения (ВШДН) (до 2500 В) типа ТТНВ250 с коэффициентом деления 1:100, полосой пропускания 300 МГц и сопротивлением по постоянному току 100 МОм, а также цифрового запоминающего осциллографа (ЦЗО) ADS 2332 с полосой пропускания 300 МГц и временем дискретизации 1 нс.

Генератор Г5-56 формировал запускающий импульс длительностью 10 мкс и амплитудой 10 В, который подавался на вход ГВИ, генерирующего одиночный высоковольтный импульс отрицательной полярности длительностью ~ 10 мкс.

Амплитуда высоковольтного импульса могла быть установлена вручную в пределах от 500 до 2500 В перед запуском ГВИ.

Высоковольтный импульс через открытый диод и резистор R заряжал конденсатор C , параллельно которому подключался образец полимерной пленки. Таким образом, скорость возрастания напряжения на пленке определялась постоянной времени RC — цепочки и при ее изменении могла варьироваться в диапазоне от 100 до 4000 нс. На Рисунке 10 представлены осциллограммы переднего фронта ВИ, формирующиеся при различных значениях RC .

Изменяющееся со временем напряжение на конденсаторе C и образце полимерной пленки фиксировалось с помощью ЦЗО, сигнал на который поступал с ВШДН, включенного параллельно образцу пленки. Запуск ждущей развертки осциллографа осуществлялся синхроимпульсом из генератора Г5-56. Он формировался в начальный момент генерации ВИ блоком ГВИ.

Вследствие большого сопротивления ВШДН по постоянному току, постоянная времени разряда конденсатора C превышала время его заряда на несколько порядков величины, что позволяло формировать высоковольтный импульс с практически горизонтальным плато протяженностью ~ 100 мкс.

Момент пробоя на осциллограммах определялся по резкому падению напряжения и возникновению осцилляций. Пробой пленки мог наблюдаться как на переднем фронте импульса (Рисунок 5, а), так и на его высоковольтном плато (Рисунок 5, б).

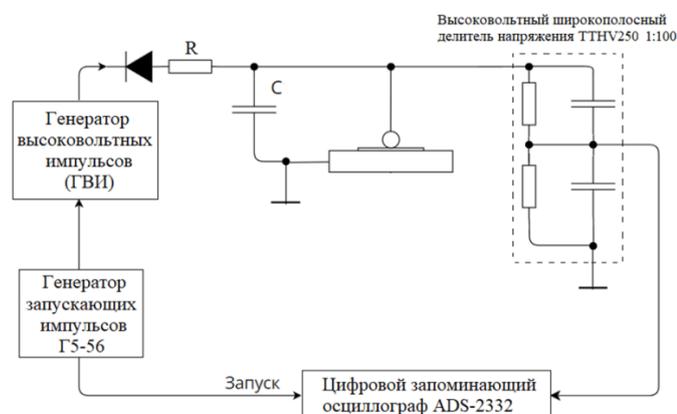


Рисунок 9 – Блок-схема экспериментальной установки для проведения испытаний полимерных пленок на электрический пробой

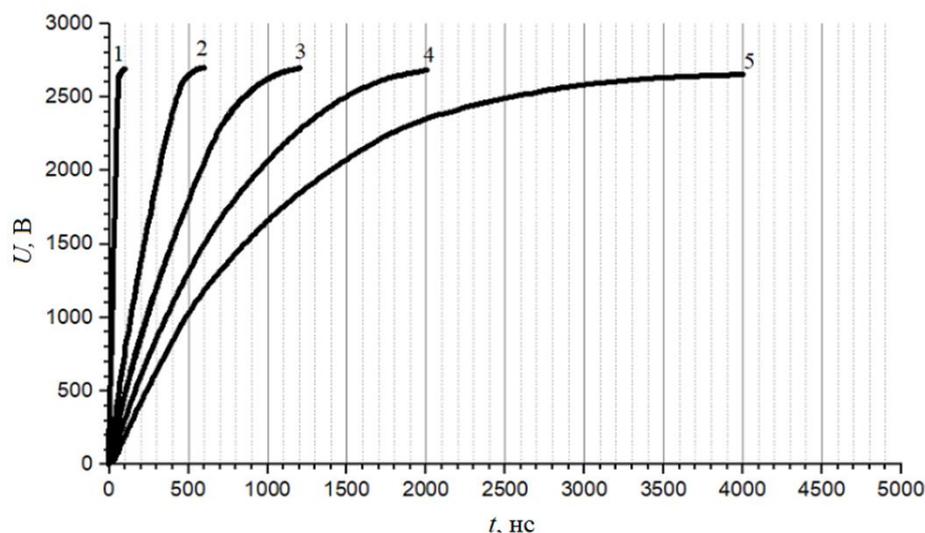


Рисунок 10 – Длительность переднего фронта импульса для пленки ПК при значениях RC цепочки, обеспечивающих длительность фронта импульса: 100 нс (1), 600 нс (2), 1.2 мкс (3), 2 мкс (4), 4 мкс (5)

2.6. Методика регистрации световых импульсов полимерных диэлектрических пленок с помощью фотоэлектронного умножителя

2.6.1. Особенности регистрации коротких световых импульсов

Электрический импульс, воздействующий на полимерную диэлектрическую пленку, инициирует возникновение короткого светового импульса, длительность которого не превышает ~ 1 мкс. Световой импульс представляет собой совокупность фотонов и его интенсивность (яркость) зависит от числа излученных фотонов.

При регистрации световых импульсов с помощью фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) фотон, попадающий на фотокатод ФЭУ, выбивает из него электрон, который посредством системы динодов за счет эффекта вторичной электронной эмиссии порождает электронную лавину, называемую одноэлектронным импульсом. Среднее значение длительности одноэлектронного импульса составляет 10–30 нс.

Сигнал на выходе ФЭУ можно представить случайным импульсным процессом [153]

$$i(t) = \sum_j eM_j \delta(t - t_j), \quad (17)$$

где $i(t)$ — значение выходного тока ФЭУ в момент времени t ;

M_j — случайное число электронов в j -импульсе;

$\delta(t - t_j)$ — нормальная форма импульса.

Существует два основных способа измерения сигнала ФЭУ, определяемого соотношением (17). Это метод счета фотонов, заключающийся в определении числа одноэлектронных импульсов, которые появляются на выходе ФЭУ за заданное время, и метод измерения тока, заключающийся в измерении тока, протекающего через анодную нагрузку.

В данной работе был использован метод измерения тока, поскольку он легко реализуем и обеспечивает приемлемую чувствительность. В данном методе анодную нагрузку рассматривают как интегрирующую RC -цепочку [153]. Измерительная схема с относительно большой постоянной времени интегрирует все поступающие на анод ФЭУ к моменту времени t импульсы тока, в том числе и темновые импульсы, то есть шум ФЭУ. Следовательно, в данном методе измеряется количество электричества, перенесенного с динодов на анод.

В методе измерения тока ограничений сверху на частоту поступающих импульсов нет, что позволяет регистрировать как слабые, так и относительно яркие вспышки света. Однако мощность, выделяемая на последних динодах, и электрическая мощность цепей питания не должны превышать предельные значения, установленные для данного типа ФЭУ. При этом ток сигнала ФЭУ всегда должен быть существенно меньше, чем ток питания ФЭУ.

Недостатком данного метода является невозможность выделения из регистрируемого тока темновой составляющей, что ограничивает чувствительность метода.

При регистрации ЭЛ пленок на импульсном напряжении в данной работе применялся фотоумножитель ФЭУ-136. Он предназначен для регистрации слабых световых потоков. Его максимальная чувствительность реализуется в области длин волн 360–650 нм, что соответствует области спектра, в которой наблюдается ЭЛ

полимеров. При рабочем напряжении 1900 В анодная чувствительность ФЭУ составляет 300 А/лм, а длительность одноэлектронного импульса не превосходит 20 нс [154].

При реализации измерительной схемы в цепь анода ФЭУ включался резистор сопротивлением 100 Ом, сигнал с которого подавался на один из входов ЦЗО ADS-2332. Емкостью C в интегрирующей RC -цепочке служила электрическая емкость ФЭУ и паразитные емкости подводящих проводов.

На второй вход этого осциллографа от ГВИ через ВШДН поступал электрический импульс. Этот же импульс использовался для возбуждения ЭЛ в полимерной пленке. Начало развертки осциллографа и момент начала генерации ВИ синхронизовались посредством импульса синхронизации генератора Г5-56.

Отметим, что ФЭУ и резистивный делитель напряжения, используемый для его питания, располагались внутри специального экранирующего электромагнитные наводки кожуха.

2.6.2. Объекты исследования и конструкция измерительной ячейки

В качестве объектов для изучения импульсной ЭЛ использовались полимерные конденсаторные пленки ПП (толщиной 4 мкм) и ПЭТФ (толщиной 5 мкм). На образцы этих пленок размером 1x1 см с одной стороны наносился тонкий прозрачный слой ИТО. Он исполнял функции электрода, который всегда находился под потенциалом "земли", а также прозрачного (в видимой области спектра) окна, через которое проходил световой поток при ЭЛ полимерной пленки. С противоположной стороны на пленку термическим напылением в вакууме наносился непрозрачный алюминиевый электрод диаметром 4 мм. Отметим, что алюминиевый электрод также выполнял роль зеркала, поскольку свет, возникающий в пленке при ЭЛ, отражался от его зеркально гладкой поверхности, следовательно, интенсивность светового потока на выходе из полимерной пленки практически удваивалась.

Исследуемый образец пленки помещался на стеклянную пластинку толщиной 3 мм размером 2x2 см. С ее противоположной стороны вплотную к

стеклу крепился гибкий световод длиной 60 см. Диаметр его рабочей области был больше диаметра алюминиевого электрода и равнялся 6 мм, кроме того, для обеспечения хорошего оптического контакта и исключения рассеяния света между стеклом и торцевым входом световода наносился тонкий слой оптически прозрачной иммерсионной жидкости. Таким образом, практически весь световой поток, генерируемый при ЭЛ пленки, попадал внутрь световода. Проходя через него, световой поток попадал на стеклянную фокусирующую линзу, которая равномерно распределяла свет по всей поверхности фотокатода ФЭУ.

В заключение отметим, что в ходе эксперимента на алюминиевый электрод подавался электрический импульс отрицательной полярности амплитудой от 0,5 до 2,5 кВ. Из-за достаточно большой толщины используемых в данном эксперименте пленок, при таких амплитудах электрического импульса они не пробивались, но напряженность поля оказывалась достаточной для возникновения эффекта ЭЛ.

Основные выводы по Главе 2

В данной главе приведено обоснование выбора объектов для проведения электрических испытаний и представлены описания используемых в данной работе двух экспериментальных установок, выполняющих следующие функции:

- определение импульсной электрической прочности (пробивное напряжение и время до пробоя) полимерных пленок микронных толщин при воздействии на них электрических импульсов отрицательной полярности с длительностью переднего фронта, варьируемой в пределах от 100 до 4000 нс, и амплитудой от 500 до 2500 В. Электрические испытания пленок на пробой могли осуществляться в диапазоне температур от 293 до 363 К.

- регистрация импульсной ЭЛ указанных полимерных пленок с помощью ФЭУ, работающего в режиме регистрации тока.

Сделан вывод о том, что наиболее полно и объективно оценить полученные данные об электрической прочности полимерных пленок возможно только на основании статистической обработки результатов электрических испытаний с использованием распределения Вейбулла.

Глава 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Влияние амплитуды высоковольтного импульса на пробой полимерных пленок

Как было отмечено в разделе 2, в случае однократного воздействия высоковольтного электрического импульса при электрических испытаниях пробой с определенной вероятностью может происходить на фронте или на плато импульса, причем в некоторых случаях явление электрического пробоя не наблюдается вовсе. Поэтому на первом этапе нашего исследования одной из основных задач являлось установление взаимосвязи между амплитудой высоковольтного импульса и количеством пробоев на плато и фронте импульса, а также числом не пробившихся образцов. Здесь следует отметить, что образец пленки считался не пробившимся, если пробой не фиксировался не только на переднем фронте, но и на плато импульса, протяженность которого составляет около 100 мкс.

Были проведены электрические испытания на пробой всех исследуемых полимерных пленок и на основе полученных данных рассчитаны относительные доли образцов, в которых зафиксирован пробой на переднем фронте и плато импульса, а также доли образцов, в которых пробой не наблюдался при различных значениях амплитуды высоковольтных импульсов. Все результаты получены при амплитуде импульса от 1 до 2,5 кВ и температурах 295 и 343 К. Соответствующие зависимости для пленки ПЭТФ представлены на Рисунке 11, для пленки ПП — на Рисунке 12 и для пленки ПК — на Рисунке 13. Относительные доли образцов в процентах на этих графиках соответствуют вероятности пробоя на фронте ρ_{fr} , плато ρ_{pl} импульса и вероятности отсутствия пробоя ρ_{no} .

Рассмотрим результаты для пленки из ПЭТФ. Видно, что она практически не пробивается при температуре 295 К и амплитуде $U_{amp} \approx 1500$ В (согласно формуле (11), она соответствует напряженности поля в пленке ПЭТФ $F_{amp} \approx 600$ МВ/м). При возрастании амплитуды импульса значения ρ_{fr} и ρ_{pl} плавно увеличиваются, а

вероятность отсутствия пробоя ρ_{no} уменьшается. Величина ρ_{pl} достигает максимума при $U_{amp} \approx 1900$ В (что соответствует $F_{amp} \approx 760$ МВ/м), причем в рассмотренной области изменения амплитуды импульса возникновение пробоя на плато оказывается более вероятным, чем его возникновение на фронте импульса. Дальнейшее увеличение U_{amp} приводит к уменьшению ρ_{pl} и, соответственно, к возрастанию ρ_{fr} . Уже при $U_{amp} > 2300$ В ($F_{amp} \approx 920$ МВ/м) почти все образцы полимерной пленки пробиваются, при этом электрический пробой практически всегда происходит на фронте импульса.

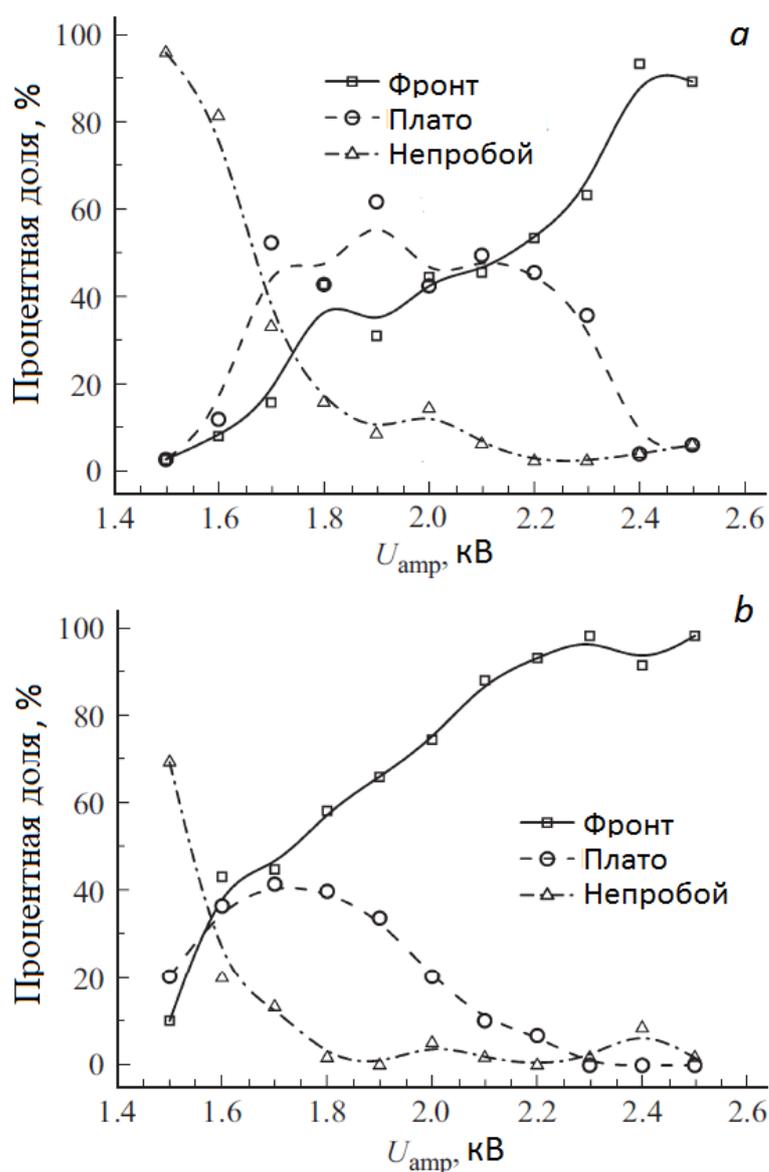


Рисунок 11 – Процентные доли образцов относительно общего числа образцов в серии, соответствующий пробую на фронте, плато импульса и отсутствию пробоя при различных амплитудах импульса для ПЭТФ при температуре 295 К (a) и 343 К (b)

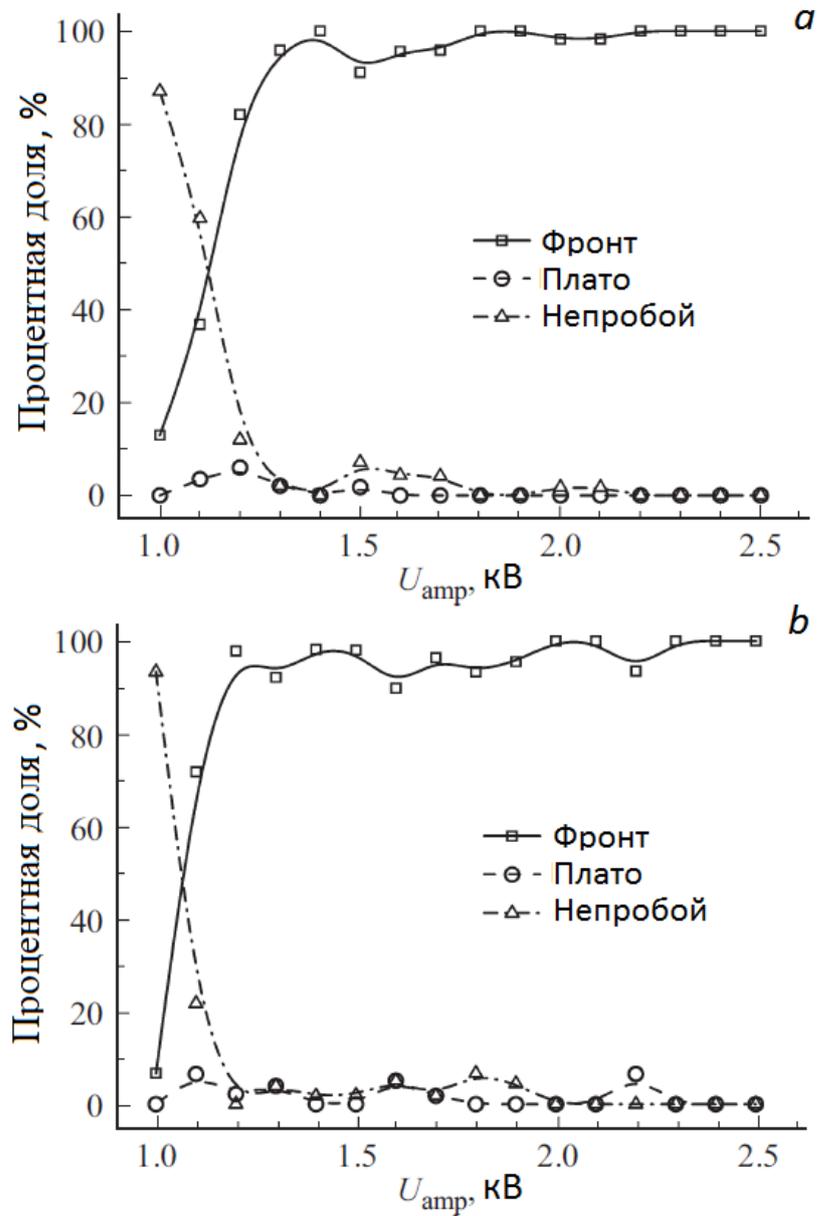


Рисунок 12 – Процентные доли образцов относительно общего числа образцов в серии, соответствующий пробойу на фронте, плато импульса и отсутствию пробоя при различных амплитудах импульса для ПП при температуре 295 К (a) и 343 К (b)

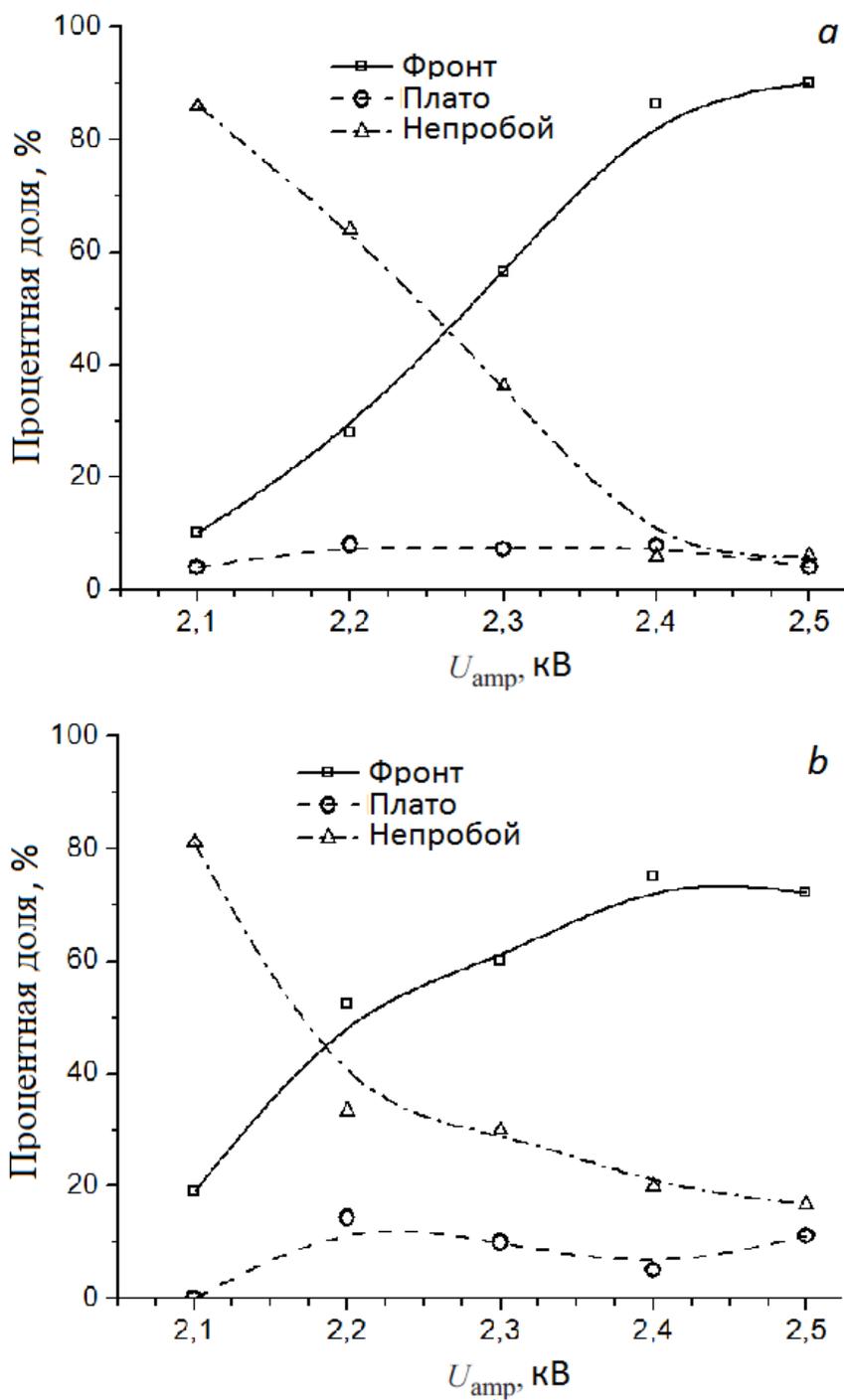


Рисунок 13 – Процентные доли образцов относительно общего числа образцов в серии, соответствующий пробую на фронте, плато импульса и отсутствию пробоя при различных амплитудах импульса для ПК при температуре 295 К (a) и 343 К (b)

В случае импульсного электрического пробоя пленки ПП зависимости ρ_{fr} , ρ_{pl} , ρ_{no} от амплитуды импульса обладают существенными отличиями от аналогичных зависимостей для ПЭТФ (Рисунок 12, *a*, *b*). Здесь вместо плавного изменения наблюдается скачкообразный переход между областью с отсутствием электрического пробоя и его наличием. При $U_{amp} < 1000$ В ($F_{amp} \approx 500$ МВ/м) и температуре 295 К образцы практически не пробиваются. При увеличении амплитуды импульса до $U_{amp} \approx 1300$ В ($F_{amp} \approx 650$ МВ/м) практически все образцы пленок пробиваются на фронте импульса и вероятность электрического пробоя на плато или отсутствия пробоя практически равна нулю. Для ПП увеличение температуры до 343 К (Рисунок 12, *b*) так же не приводит к существенному изменению характера зависимостей ρ_{fr} , ρ_{pl} , ρ_{no} от амплитуды импульса, как и для ПЭТФ.

Для ПК (Рисунок 13, *a*, *b*) характер зависимости как при температуре 295 К, так и при 343 К оказывается схожим с ПП. При 295 К вероятность пробоя на фронте плавно увеличивается с возрастанием амплитуды и уже при $U_{amp} \approx 2400$ В ($F_{amp} \approx 800$ МВ/м) пленка практически всегда пробивается на фронте импульса, при этом пробой на плато для пленки ПК маловероятен и практически не зависит от амплитуды импульса, как и в случае ПП. Повышение температуры до 343 К не приводит к изменению характера зависимости.

3.1.1. Использование пробивной напряженности для характеристики импульсной электрической прочности

С учетом сложного характера зависимостей вероятности электрического пробоя на фронте и плато импульса, а также вероятности отсутствия пробоя от амплитуды импульса, которые по-разному проявляются в различных полимерах, возникает проблема оценки их импульсной электрической прочности и возможности сопоставления результатов для различных полимеров.

Учитывая полученные результаты, можно сделать вывод о том, что импульсный электрический пробой полимерных пленок происходит преимущественно на переднем фронте импульса. В этом случае для оценки

импульсной электрической прочности можно использовать величину пробивной напряженности F_{br} , значение которой, как уже отмечалось в разделе 2, определяется по напряжению на образце в момент пробоя U_{br} . Полученные зависимости $F_{br}(U_{amp})$ для исследованных полимерных пленок при температурах 295 и 343 К изображены на Рисунок 14. Параметры прямых, которыми были аппроксимированы полученные зависимости, были определены методом наименьших квадратов и приведены в Таблице 1.

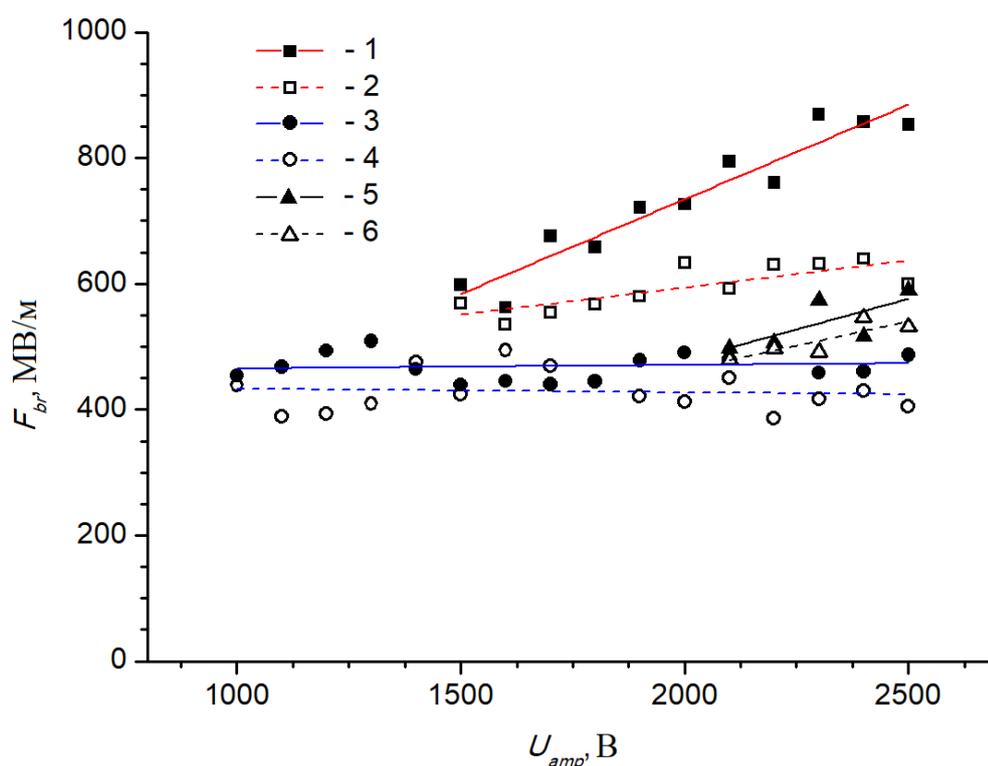


Рисунок 14 – Зависимости пробивной напряженности от амплитуды импульса для пленок ПЭТФ при температуре 295 К (1) и 343 К (2); для ПП при температуре 295 К (3) и 343 К (4); для ПК при температуре 295 К (5) и 343 К (6)

Видно, что при 343 К как для ПЭТФ, так и для ПП величина пробивной напряженности F_{br} практически не зависит от амплитуды импульса. При снижении температуры до 295 К для ПП и ПК значение F_{br} практически не меняется и составляет ~ 450 МВ/м и 550 МВ/м соответственно, а для ПЭТФ величина F_{br} линейно возрастает от 600 МВ/м до 850 МВ/м при увеличении амплитуды от 1500 до 2500 В (F_{amp} от 600 до 900 МВ/м) и стабилизируется на уровне 850 МВ/м. Коэффициент вариации во всех случаях составлял $\sim 30\%$.

Таблица 1 – Параметры прямых вида $y = b + kx$, аппроксимирующих зависимости $F_{br}(U_{amp})$

	T, K	b	k	$R_{корр}$
ПЭТФ	295	132,4	0,3	0,96
	343	421,2	0,086	0,79
ПП	295	459,6	0,0056	0,12
	343	438,7	-0,0057	-0,086
ПК	295	89,6	0,19	0,73
	343	155,1	0,15	0,85

3.1.2. Использование электрической долговечности для характеристики импульсной электрической прочности

По аналогии с оценкой электрической прочности полимерных пленок в постоянном и переменном поле посредством их электрической долговечности, определяемой временем от момента приложения напряжения до пробоя при заданном значении напряженности электрического поля, импульсную электрическую прочность пленок также можно характеризовать их электрической долговечностью. Данная оценка носит более общий характер по сравнению с использованием F_{br} , поскольку может быть использована как в случае, когда пробой происходит на плато, так и на фронте импульса.

В результате проведения электрических испытаний на пробой полимерных пленок ПЭТФ, ПП и ПК, нами были получены зависимости относительного времени до пробоя (отношение времени до наступления пробоя с момента приложения импульса к продолжительности его фронта) от амплитуды импульса, которые представлены в полулогарифмических координатах на Рисунке 15. Переходу пробоя с фронта на плато импульса соответствует $t_{br}/\Delta = 1$.

Видно, что вместо плавного возрастания t_{br}/Δ при уменьшении амплитуды импульса происходит практически скачкообразное её возрастание в 10^2 - 10^3 раз.

Таким образом, когда напряжение на образце перестает возрастать, т. е. пробой будет происходить на плато импульса и $t_{br}/\Delta \geq 1$, резко увеличивается долговечность полимерной пленки. Этот результат дает основание утверждать, что существует фактор, возникающий на переднем фронте импульса и ускоряющий процесс электрического разрушения полимера. Отметим, что при увеличении температуры с 295 до 343 К скачкообразный переход наблюдался при несколько меньших значениях амплитуды импульса для всех исследованных полимеров.

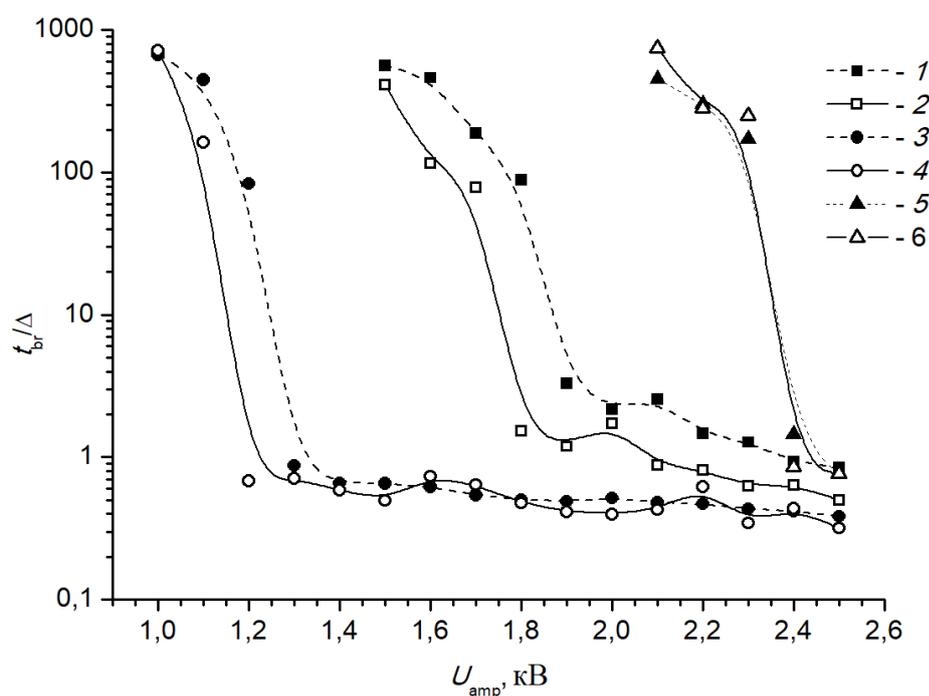


Рисунок 15 – Зависимости относительного времени до пробоя от амплитуды импульса для пленки ПЭТФ при температуре 295 К (1) и 343 К (2); для ПП при температуре 295 К (3) и 343 К (4); для ПК при температуре 295 К (5) и 343 К (6)

3.2. Влияние температуры на импульсную электрическую прочность полимерных пленок

Температура является одним из основных факторов, способных оказывать влияние на электрическую прочность полимерных диэлектрических материалов. Поскольку известные из литературы данные о влиянии температуры на импульсную электрическую прочность полимеров во многом противоречат друг другу, а электрические испытания на пробой различных полимеров выполнены в различных условиях, результаты их трудно сопоставлять. Поэтому в рамках данной

работы мы изучили влияние температуры на импульсную прочность, характеризуемую пробивной напряженностью, пленок ПЭТФ, ПП и ПК, причем электрические испытания на пробой и обработка экспериментальных результатов проводились по единой методике.

При оценке температурной зависимости пробивной напряженности полимерных пленок нами был проведен статистический анализ полученных результатов (см. раздел 2.3).

Типичный вид линеаризованных функции $f(F)$, полученных при проведении экспериментов на электрический пробой различных полимерных пленок при разных значениях температуры, представлен на Рисунках 16, 17 и 18. Коэффициент корреляции для аппроксимирующих прямых оказался больше 0,97 практически для всех случаев, что говорит об обоснованности выбора распределения Вейбулла как аппроксимирующей функции.

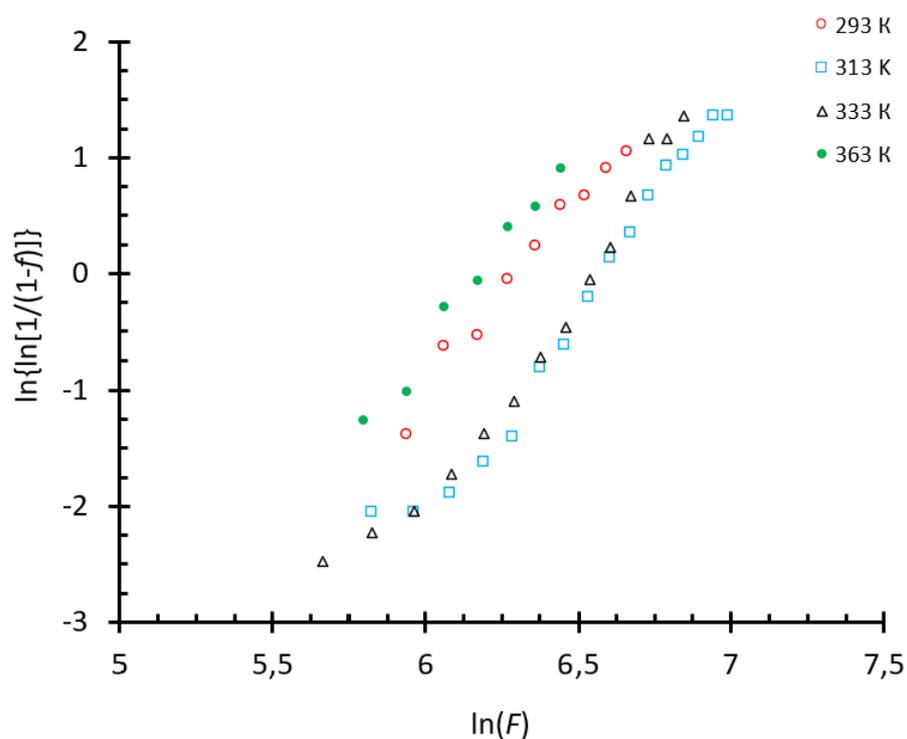


Рисунок 16 – Линеаризованные функции распределения Вейбулла для пленок ПП при различных температурах в диапазоне 293–363 К.

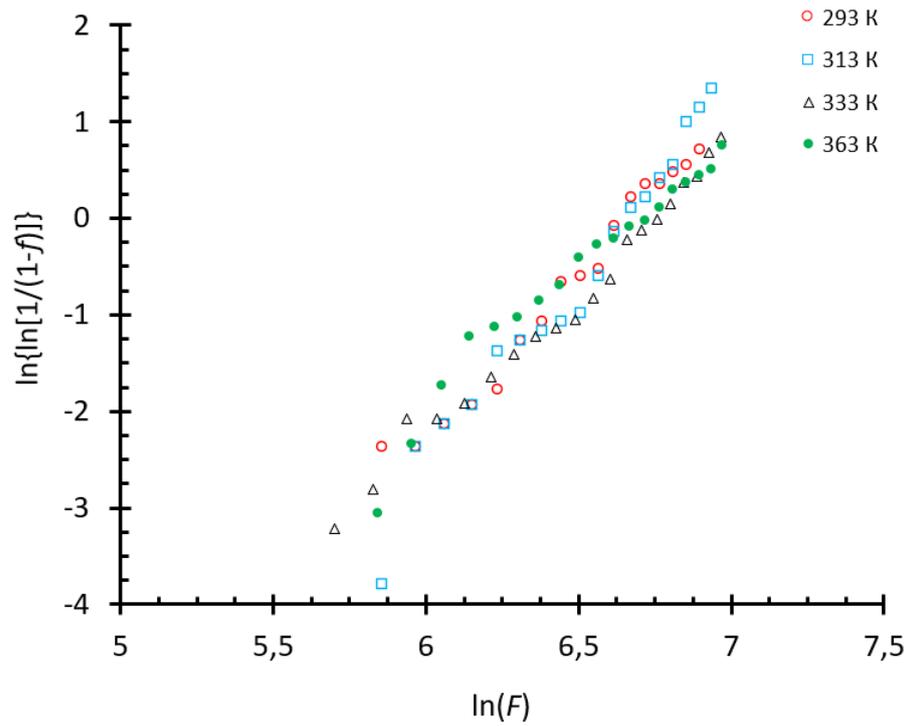


Рисунок 17 – Линеаризованные функции распределения Вейбулла для пленок ПЭТФ при различных температурах в диапазоне 293–363 К

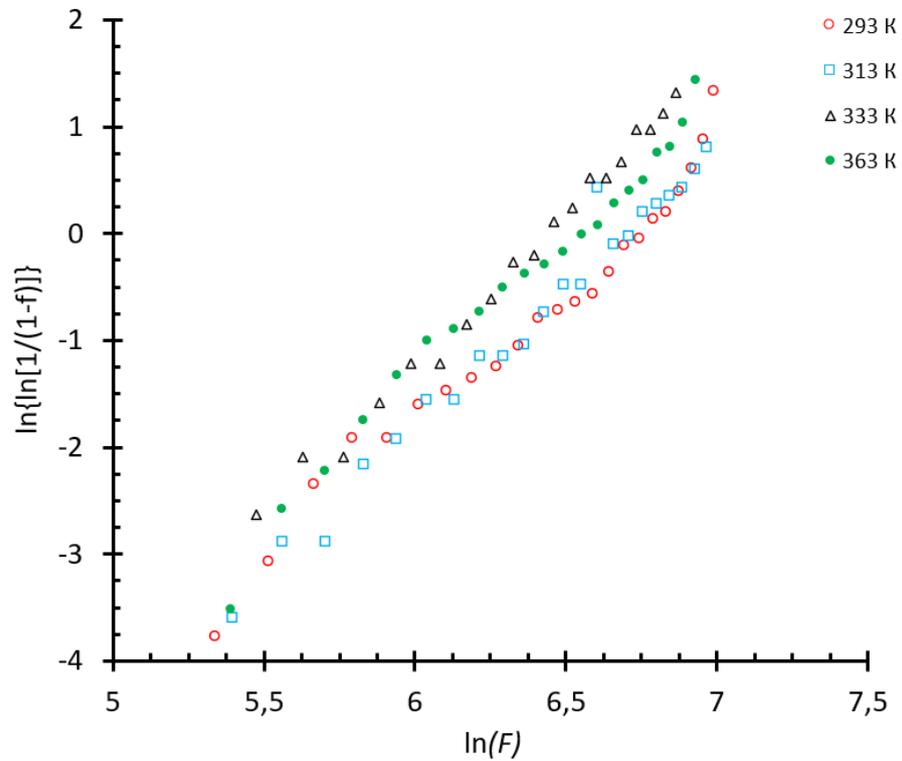


Рисунок 18 – Линеаризованные функции распределения Вейбулла для пленок ПК при различных температурах в диапазоне 293–363 К

Значения параметров m и F_0 также были рассчитаны по методике, описанной в разделе 2, и для каждого полимера при различных температурах они представлены в Таблицах 2, 3 и 4.

Учитывая полученные параметры, мы определили первые четыре момента функции распределения $f(F)$. Их вычисления проводились по формулам (14), (15) и (16). На Рисунке 19 представлены температурные зависимости третьего и четвертого моментов $f(F)$, которые определяют коэффициент асимметрии (μ_3) и эксцесс (μ_4) функции распределения.

Таблица 2 – Параметры линейризованных функций $f(F)$ и соответствующие им значения m и F_0 , полученные при различных температурах для ПП

T, K	b	k	$F_0, MB/m$	m	$R_{корр}$
293	-20,7	3,29	545	3,29	0,99
303	-22,2	3,37	716	3,37	0,99
313	-22,8	3,47	722	3,47	0,98
323	-20,9	3,35	513	3,35	0,98
333	-22,8	3,51	670	3,51	0,98
343	-12,4	2,01	482	2,01	0,98
353	-19,6	3,22	437	3,22	0,93
363	-21,3	3,44	485	3,44	0,99

Таблица 3 – Параметры линейризованных функций $f(F)$ и соответствующие им значения m и F_0 , полученные при различных температурах для ПЭТФ

T, K	b	k	$F_0, MB/m$	m	$R_{корр}$
293	-22,5	3,36	804	3,36	0,99
303	-20,7	3,13	758	3,13	0,99
313	-27,2	4,08	778	4,08	0,99
323	-16,7	2,51	778	2,51	0,99
333	-20,4	3,02	853	3,02	0,99
343	-36,9	5,43	900	5,43	0,99
353	-16,1	2,41	803	2,41	0,99
363	-19,3	2,88	812	2,88	0,99

Таблица 4 – Параметры линеаризованных функций $f(F)$ и соответствующие им значения m и F_0 , полученные при различных температурах для ПК

T, K	b	k	$F_0, MB/m$	m	$R_{корр}$
293	-17,1	2,55	807	2,55	0,98
303	-18,1	2,75	717	2,75	0,98
313	-18,0	2,69	804	2,69	0,99
323	-15,1	2,31	670	2,31	0,98
333	-18,4	2,86	629	2,86	0,99
343	-15,7	2,49	552	2,49	0,99
353	-14,6	2,29	570	2,29	0,98
363	-17,7	2,73	664	2,73	0,99

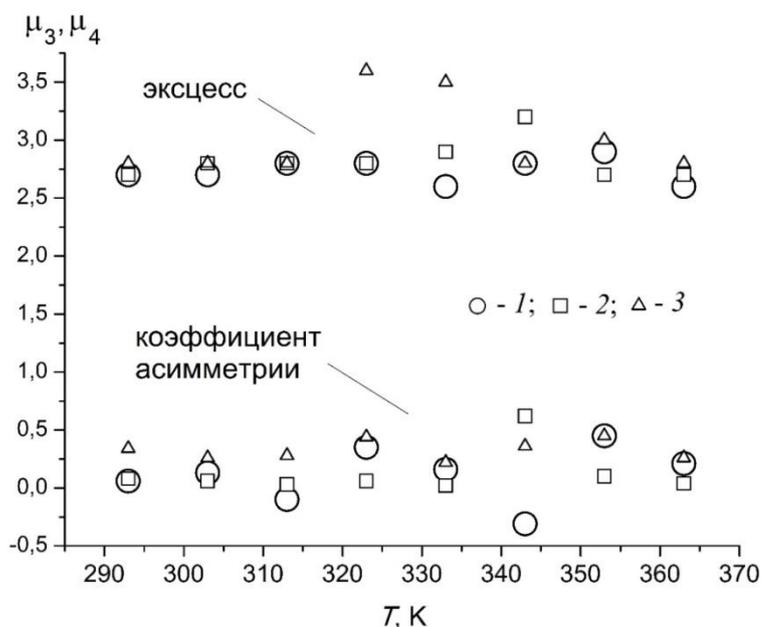


Рисунок 19 – Температурные зависимости коэффициента асимметрии (μ_3 , нижние символы) и эксцесса (μ_4 , верхние символы) функции распределения пробивной напряженности пленок ПЭТФ (1), ПП (2) и ПК (3)

Видно, что при всех значениях температуры, для всех полимерных пленок $\mu_3 \neq 0$, а значения коэффициента асимметрии, вычисленные при разных температурах, близки. Следовательно, функции $f(F)$ нельзя считать

симметричными. Однако значения коэффициента асимметрии μ_3 невелики, причем преобладают величины больше нуля, что указывает на незначительную положительную асимметрию функции $f(F)$.

В исследованном температурном диапазоне эксцесс функции распределения μ_4 изменяется от 2,5 до 3,5 и от температуры не зависит. Он характеризует относительную остроконечность или сглаженность распределения по сравнению с нормальным распределением. Положительный эксцесс обозначает относительно остроконечное распределение.

Отметим, что вычисленные нами значения μ_3 и μ_4 близки к величинам, которые соответствуют нормальному распределению, для которого $\mu_3 = 0$, $\mu_4 = 3$, однако вид полученных нами распределений пробивной напряженности все же нельзя считать нормальным.

Температурные зависимости наиболее вероятной пробивной напряженности и соответствующие значения дисперсии при каждой температуре для пленок ПП, ПЭТФ и ПК представлены на Рисунках 20, 21 и 22 соответственно.

Значения величины \tilde{F}_{br} демонстрируют значительный разброс для всех исследованных полимеров в рассматриваемом температурном диапазоне и, как можно отметить, имеют тенденцию к снижению с ростом температуры (это наиболее заметно для пленок ПП и ПК). Для статистического обоснования гипотезы о снижении \tilde{F}_{br} при нагреве полимерных пленок, учитывая небольшое число элементов выборки (оно определяется количеством температурных точек, при которых проводились испытания), был применен t -критерий Стьюдента. При этом выборка значений \tilde{F}_{br} для каждого полимера разбивалась на две равные (по числу температурных точек) группы: «низко-» и «высокотемпературную». Затем, с помощью критерия Стьюдента (при доверительной вероятности 90%), сравнивались соответствующие средние величины, рассчитанные для каждой из этих групп (Таблица 5).

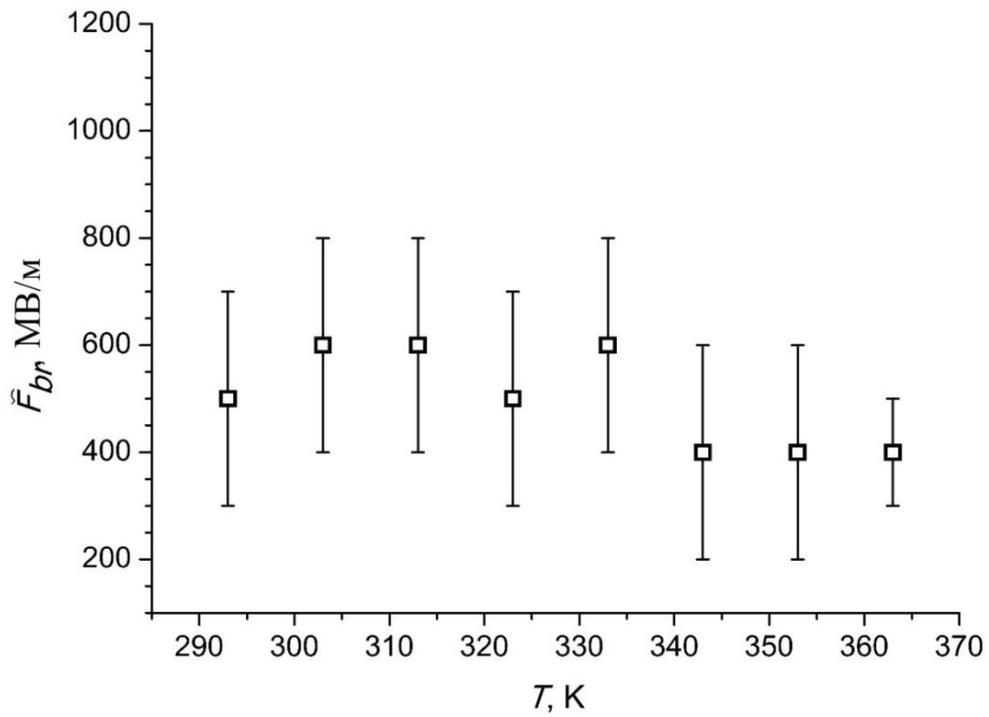


Рисунок 20 – Температурная зависимость наиболее вероятной пробивной напряженности для пленок III

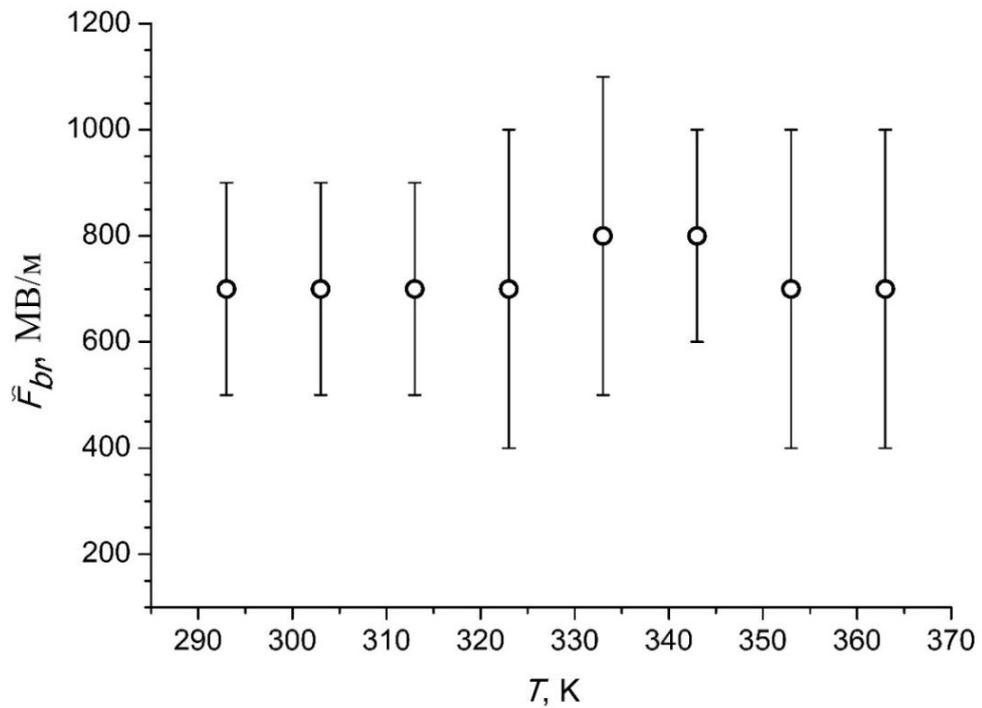


Рисунок 21 – Температурная зависимость наиболее вероятной пробивной напряженности для пленок ПЭТФ

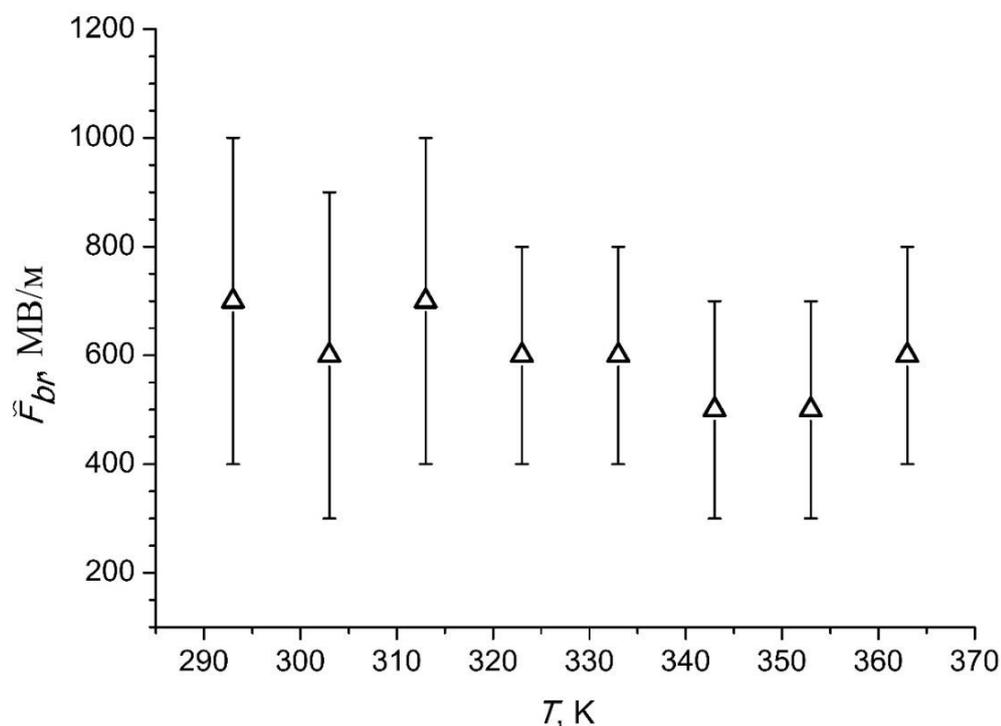


Рисунок 22 – Температурная зависимость наиболее вероятной пробивной напряженности для пленок ПК

Таблица 5 – Параметры t -критерия Стьюдента для статистического обоснования температурной зависимости \tilde{F}_{br}

Полимер	$F_{\text{ср. 1}}, \text{ МВ/м}$	$F_{\text{ср. 2}}, \text{ МВ/м}$	$\sigma_d, \text{ МВ/м}$	t	$t_{\text{табл}}$
ПП	560,7	464,7	110,2	0,87	2,31
ПЭТФ	699,5	757,4	28,4	2,04	2,31
ПК	666,1	536,9	38,3	3,37	2,31

Полученные результаты дают основание утверждать, что рассматриваемую гипотезу о влиянии температуры на \tilde{F}_{br} с указанной степенью вероятности можно принять только для пленки ПК. Для пленок ПП и ПЭТФ влияние температуры на \tilde{F}_{br} нельзя считать статистически значимым.

Отметим, что в процессе нагрева как пленка ПП, так пленка ПК не меняли своего фазового состояния и находились в эластичном и стеклообразном состояниях соответственно, поскольку T_g данных полимеров расположена вне пределов исследованного температурного диапазона. Напротив, температура

стеклования пленки ПЭТФ лежит в исследованном нами температурном диапазоне, однако, при прохождении области температуры стеклования для этого полимера не наблюдалось какого-либо заметного изменения \tilde{F}_{br} .

Таким образом, можно полагать, что размораживание молекулярной подвижности в полимерах не оказывает заметного влияния на импульсную электрическую прочность полимерных диэлектрических пленок, что связано, по-видимому, с кратковременным воздействием электрического поля на полимер. Действительно, при пробое пленки на переднем фронте импульса этот временной интервал составляет ~ 100 нс.

3.3. Влияние крутизны фронта импульса на пробивную напряженность полимерных пленок

Результаты влияния крутизны фронта импульса на пробивную напряженность пленок ПЭТФ и ПП микронной толщины представлены в работах [15; 155]. Отметим, что эти результаты были получены с использованием таких же оборудования и методики проведения эксперимента, как в настоящей работе, поэтому сравнение результатов работ [15; 155] с данными настоящего исследования правомерны.

В настоящей работе изучалось влияние крутизны фронта импульса на пробивную напряженность пленки ПК. Испытания на пробой проводились при комнатной температуре. На образец однократно воздействовал импульс амплитудой 2500 В, длительность переднего фронта которого варьировалась в пределах от 100 нс до 4 мкс.

При оценке влияния крутизны переднего фронта на пробивную напряженность полимерных пленок был проведен статистический анализ полученных результатов (см. раздел 2.3). Параметры прямых, аппроксимирующих функции распределения $f(F)$, получены методом наименьших квадратов и представлены в Таблице 6. Значения m и F_0 , полученные на основе этих параметров с использованием выражений (14) и (15), также представлены в Таблице 6.

Таблица 6 – Параметры аппроксимирующих прямых при различных значениях крутизны переднего фронта импульса и соответствующие им значения m и F_0

U_{amp}/τ , ГВ/с	b_1	k_1	F_0 , МВ/м	m	$R_{корр}$
0,35	14	2,11	761,3	2,11	0,99
0,8	16	2,38	831,1	2,38	0,99
0,9	15,8	2,49	569,9	2,49	0,99
1,35	19,3	2,88	813,5	2,88	0,99
2,08	17,6	2,64	785,8	2,64	0,98
5	12,4	1,9	682,9	1,9	0,98
27	18,5	2,82	706,5	2,82	0,96
33	19,9	3,05	681,7	3,05	0,99
100	20	3,11	620,7	3,11	0,99
806	13,3	2,03	700,5	2,03	0,99
8330	16,8	2,61	624,4	2,61	0,98

Зависимости наиболее вероятной пробивной напряженности \tilde{F}_{br} от крутизны фронта импульса изображены на Рисунке 23. Видно, что величина \tilde{F}_{br} имеет слабо выраженную тенденцию к уменьшению при возрастании крутизны переднего фронта импульса. Однако, учитывая достаточно большие значения дисперсии (коэффициент вариации порядка 30%), данную зависимость можно считать незначительной. Эти результаты для пленки ПК схожи с данными для пленки ПП, в которой также отсутствует зависимость от крутизны переднего фронта при импульсном пробое [15].

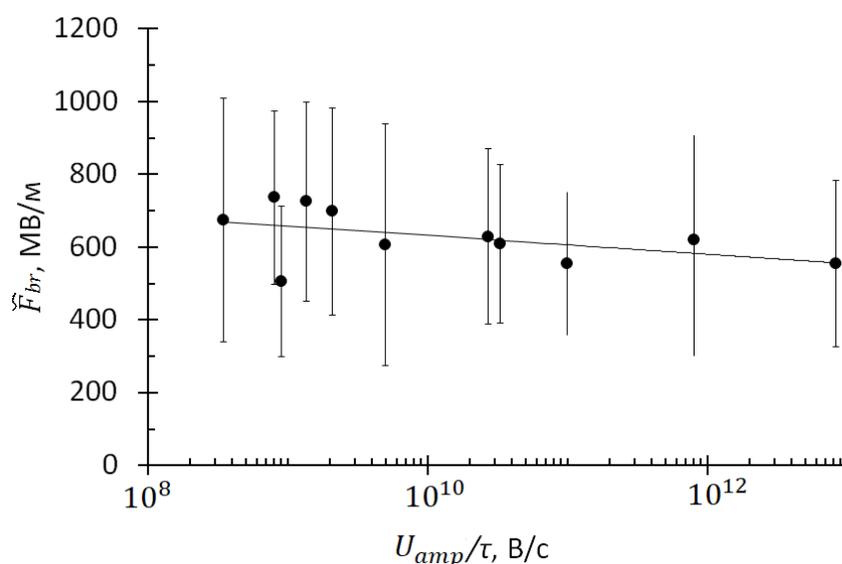


Рисунок 23 – Зависимость наиболее вероятной пробивной напряженности от крутизны фронта импульса для пленки ПК

3.4. Импульсная электролюминесценция полимерных пленок

Известно, что при воздействии на полимерную пленку высоковольтного электрического импульса генерируется импульс света, причем световое излучение происходит на переднем фронте электрического импульса и быстро затухает на его плато [136].

Как уже было отмечено в разделе 3.1, полученные зависимости электрической долговечности от амплитуды высоковольтного импульса позволяют сделать вывод о том, что на переднем фронте импульса возникает фактор, ускоряющий процесс электрического разрушения полимера. Мы предполагаем, что этот фактор является и причиной возникновения ЭЛ в полимерных пленках.

Для определения взаимосвязи между ЭЛ и импульсной прочностью полимерных пленок мы выполнили сравнение яркостно-временных характеристик световых импульсов, регистрируемых в пленках ПП и ПЭТФ толщиной 4 и 5 мкм соответственно при воздействии на них импульсов амплитудой от 500 до 2500 В и длительностью переднего фронта от 220 до 300 нс. На Рисунках 24 и 25 представлены типичные осциллограммы сигналов ФЭУ, регистрируемых при воздействии импульса на пленки ПП и ПЭТФ соответственно, а также

осциллограммы начальных участков импульса, вызывающих ЭЛ. Отметим, что все осциллограммы синхронизованы во времени.

Проводя анализ полученных осциллограмм, можно отметить, что свечение пленок ПП и ПЭТФ возникает не сразу, а через ~ 70 нс после начала генерации высоковольтного импульса, то есть в момент времени, когда напряжение на пленках превышает критическую величину, равную ~ 500 В, которая соответствует критической напряженности поля ~ 125 МВ/м для пленки ПП и ~ 100 МВ/м для пленки ПЭТФ.

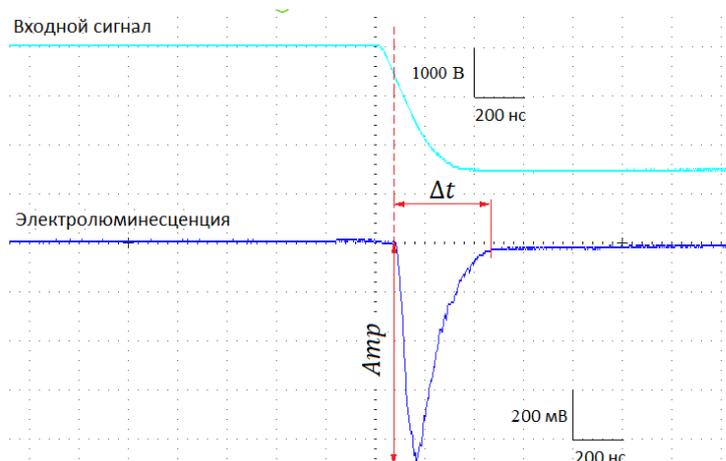


Рисунок 24 – Осциллограммы ЭЛ пленки ПП при амплитуде импульса 2500 В

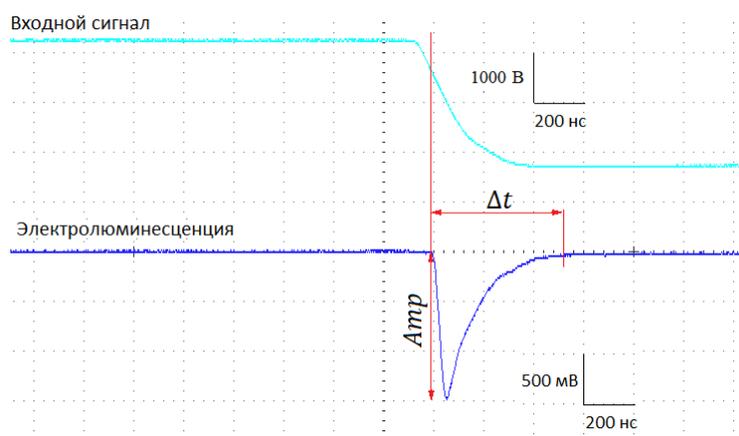


Рисунок 25 – Осциллограммы ЭЛ пленки ПЭТФ при амплитуде импульса 2500 В

На Рисунках 26 и 27 представлены зависимости амплитуды и длительности импульсов света от амплитуды ВИ для пленки ПП (кривая 1) и ПЭТФ (кривая 2). Видно, что для обоих полимеров при увеличении амплитуды импульса

длительность и амплитуда люминесценции возрастают. Можно отметить, что по мере увеличения амплитуды импульса разность значений длительности и амплитуды люминесценции, которые соответствуют одной и той же амплитуде импульса, между полимерами возрастает. Этот эффект начинает проявляться с ~ 1250 В и по мере увеличения амплитуды импульса длительность и амплитуда свечения для ПЭТФ увеличивается относительно соответственных параметров для ПП. Так, при 2500 В длительность свечения в ПЭТФ составляет около 430 нс, а в ПП 300 нс. Амплитуда люминесценции при 2500 В для ПЭТФ оценивается в ~ 1440 а.у., а для ПП 700 а.у. Следовательно, пленки ПЭТФ характеризуются более длительной и интенсивной ЭЛ по сравнению с пленками ПП.

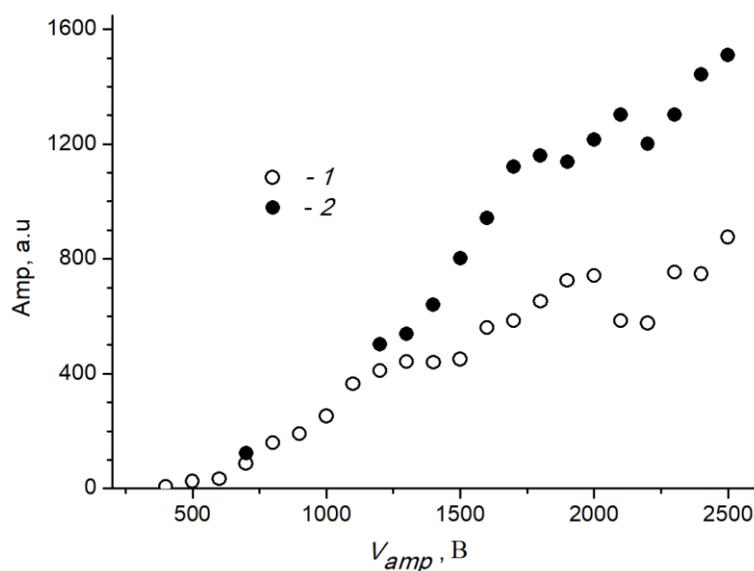


Рисунок 26 – Зависимость амплитуды световых импульсов при ЭЛ пленок ПП (1) и ПЭТФ (2) от амплитуды импульса

Из данных о температурных зависимостях наиболее вероятной пробивной напряженности пленок ПП и ПЭТФ, представленных на Рисунках 20 и 21, следует, что импульсная электрическая прочность пленок ПЭТФ выше, чем у пленок ПП. Сопоставив этот результат с данными об импульсной ЭЛ этих пленок, можно сделать вывод о том, что полимерные пленки с более высокой импульсной электрической прочностью характеризуются большей яркостью импульсной ЭЛ.

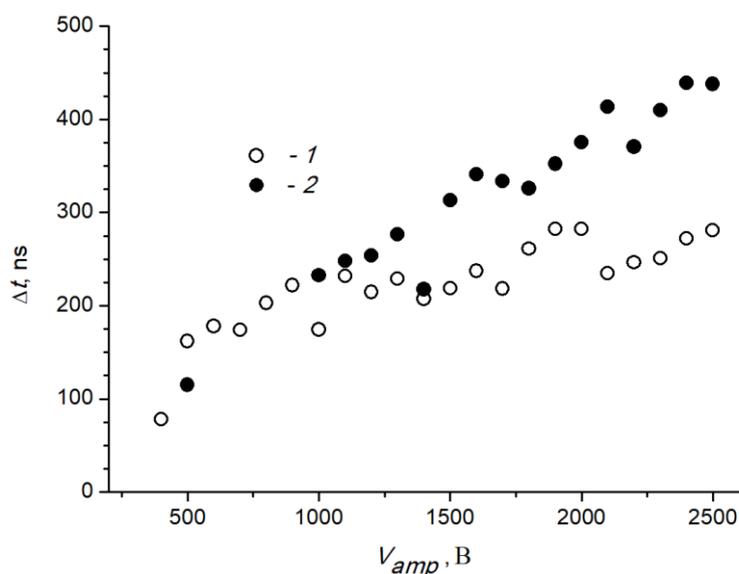


Рисунок 27 – Зависимость длительности световых импульсов при ЭЛ пленок ПП (1) и ПЭТФ (2) от амплитуды импульса

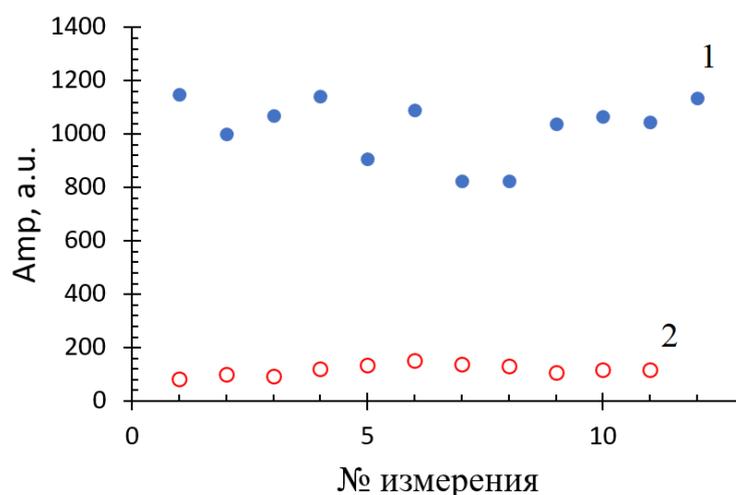


Рисунок 28 – Амплитуда свечения ПП под действием импульса амплитудой 1400 В без фильтра (1) и с применением фильтра красного цвета (2)

Предполагается, что длина волны ЭЛ исследуемых полимеров составляет 450–550 нм (сине-зеленая область спектра излучения). Чтобы оценить, насколько далеко длина волны света, излучаемого исследуемыми образцами, лежит от красной области цветового спектра, нами была проведена серия экспериментов для пленки ПП при подавлении амплитуды ЭЛ с применением фильтра красного цвета. Оценить степень подавления амплитуды свечения для ПП можно на Рисунке 28. Из рисунка видно, что амплитуда люминесценции с фильтром красного цвета падает в ~ 10 раз.

Основные выводы по Главе 3

В данном разделе приведены результаты экспериментального исследования импульсной электрической прочности полимерных пленок ПП, ПЭТФ и ПК и оценено влияние на неё различных факторов. Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1) Установлена взаимосвязь между амплитудой высоковольтного импульса и количеством пробоев на плато и фронте импульса, а также числом не пробившихся образцов: для пленок ПК и ПП при достижении достаточно больших U_{amp} (2400 и 1300 В соответственно) значения ρ_{fr} и ρ_{no} изменяются скачкообразно, для ПЭТФ наблюдается плавная зависимость этих величин в диапазоне изменения U_{amp} от 1600 до 2300 В. Во всех случаях увеличение U_{amp} приводит к снижению ρ_{no} и возрастанию ρ_{fr} , причем при достаточно больших значениях U_{amp} практически все образцы пленок пробиваются на фронте импульса и вероятность электрического пробоя на плато или отсутствия пробоя практически равна нулю. Установлено, что величина пробивной напряженности F_{br} для всех исследуемых полимерных пленок с учетом коэффициента вариации $\sim 30\%$ практически не зависит от амплитуды импульса.

2) Зафиксирован скачок в 10^2 – 10^3 раз долговечности пленок, определяемой как время от начала воздействия импульса до момента пробоя, при переходе от пробоя на фронте к пробую на плато импульса, что дает основание утверждать о том, что процессы, подготавливающие электрический пробой пленок, развиваются быстрее на фронте, а не на плато импульса.

3) Установлено, что значение наиболее вероятной пробивной напряженности пленок ПП, ПК и ПЭТФ при их нагреве от 293 до 363 К уменьшается незначительно, но при этом пробивная напряженность характеризуется существенной дисперсией, практически не зависящей от температуры. Показано, что представленные экспериментальные данные о влиянии температуры на импульсную электрическую прочность полимеров можно объяснить на основе

представления о полевом ионизационном механизме пробоя полимеров, который не связан с развитием ударной ионизации.

4) Установлено, что для пленки ПК величина \tilde{F}_{br} практически не зависит от крутизны переднего фронта импульса с учетом коэффициента вариации, который оценивается в $\sim 30\%$. Показано, что влияние крутизны переднего фронта импульса в полимерных пленках различной природы проявляется по-разному: например, для ПП зависимость F_{br} от крутизны фронта импульса отсутствует, а F_{br} пленки ПЭТФ возрастает при увеличении температуры.

5) Показано на примере пленок ПП и ПЭТФ, что полимерные пленки с более высокой импульсной электрической прочностью характеризуются большей яркостью импульсной ЭЛ. Таким образом, определена взаимосвязь между яркостью импульса ЭЛ и импульсной электрической прочностью полимерных пленок.

Глава 4. Расчет распределения электрического поля в полимерной пленке при импульсном воздействии

В последнее время предлагаются различные физические механизмы, объясняющие особенности развития импульсного пробоя в полимерах [89; 156; 157]. Однако физически осмысленная интерпретация экспериментальных результатов и предлагаемых моделей, по нашему мнению, невозможна без оценки величины реально достижимой напряженности электрического поля, его распределения в полимере и изменения со временем в условиях воздействия импульсного напряжения.

Проводя такие оценки, следует учитывать, что полимерные диэлектрики характеризуются высокой концентрацией ловушечных состояний (ловушек), на которые захватываются инжектированные из электродов заряды, формируя ОЗ. Накопление ОЗ, в свою очередь, оказывает существенное воздействие на распределение электрического поля, что приводит к ограничению инжекционного тока и возникновению локальных областей электрических перенапряжений. Отметим, что в сильном электрическом поле электроны и дырки инжектируются в полимер с микроскопических выступов на электродах, у вершин которых напряженность электрического поля превышает среднее по образцу значение F .

В данном разделе представлены результаты расчета распределения электрического поля вблизи микроострия в полимерном диэлектрике в условиях накопления в нем ООЗ при воздействии на полимер электрического импульса с высокой крутизной переднего фронта, а также выполнена оценка величин локальных перенапряжений, которые возникают у инжектирующих электродов и на границе прорастания в полимер ОЗ.

4.1. Описание модели, постановка задачи и формулировка алгоритма расчета

Микроострие на поверхности катода моделировалось электродной системой в виде сферического концентрического конденсатора, в котором непосредственно микроострие рассматривалось как электрод малого радиуса r_c , а сфера большего

радиуса R была анодом. Достоинством данной модели является простота используемых для описания распределения электрического поля математических уравнений, а недостатком то, что она согласуется с реальными условиями лишь на расстояниях, при которых напряженность электрического поля превосходит среднее значение, если под таким значением F понимать поле в образце плоской геометрии толщиной $d = R - r_c$.

Распределение электрического поля в межэлектродном пространстве $F(r, t)$ данной электродной системы в любой момент времени t описывается уравнением Пуассона, которое в сферических координатах имеет следующий вид:

$$\frac{d}{dr}F(r, t) + \frac{2}{r}F(r, t) = \frac{\rho(r, t)}{\varepsilon\varepsilon_0}, \quad (18)$$

где $\rho(r, t)$ — мгновенное значение плотности ОЗ, определяемое концентрациями свободных электронов и электронов, захваченных на ловушки.

Поскольку импульсный электрический пробой полимерных пленок происходит преимущественно на переднем фронте импульса, то наибольший интерес представляли расчеты распределения поля на временном интервале, включающем области переднего фронта и начального участка плато высоковольтного импульса. Поэтому при расчетах принималось, что напряжение на образце $U(t)$ изменяется со временем как

$$U(t) = \begin{cases} \dot{U}t, & \text{при } t \leq \Delta \\ U_{amp} & \text{при } t > \Delta \end{cases}. \quad (19)$$

Здесь $\dot{U} = U_{amp}/\Delta$. Будем полагать, что в сильном электрическом поле инжекция электронов из катода в полимерный диэлектрик обусловлена АЭЭ, а зависимость плотности тока АЭЭ от напряженности поля у катода определяется уравнением Фаулера-Нордгейма [14]. Полагая потенциальный барьер на границе катод-диэлектрик треугольным, уравнение для расчета плотности инжекционного тока $j_c(t)$ можно представить как

$$j_c(t) = \frac{e^3 F_c^2(t)}{16\pi^2 \hbar \Delta_e} \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m_e} \Delta_e^{3/2}}{3\hbar F_c(t) e}\right), \quad (20)$$

где $F_c(t)$ — изменяющаяся со временем напряженность поля у катода;

Δ_e — высота потенциального барьера на границе катод-полимер.

Отметим, что уравнение (20) является упрощенным и не учитывает снижение высоты потенциального барьера в сильном электрическом поле.

При рассмотрении инжекции электронов в полимер из металлического электрода значение Δ_e может быть определено как разница между работой выхода металлического катода и сродством к электрону A_c полимерного диэлектрика. Работа выхода для металлов составляет в 2-5,5 эВ, в то время как A_c для полимерных диэлектриков оценивается в 1-2 эВ, что позволяет оценить Δ_e в 1-4 эВ. Такие значения согласуются с известными экспериментальными данными. Например, высота потенциального барьера на границе ПЭТФ-Си экспериментально определена в 2,9 эВ [158].

Уравнение (18) относится к классу уравнений с разделяющимися переменными и его решение имеет вид

$$F(r, t) = \left(\frac{r_c}{r}\right)^2 \left[F_c(t) + \frac{1}{\varepsilon\varepsilon_0 r_c^2} \int_{r_c}^r x^2 \rho(x, t) dx \right]. \quad (21)$$

Учитывая, что

$$\int_{r_c}^R F(r, t) dr = U(t), \quad (22)$$

подставив в соотношение (21) выражение (22), получим

$$F_c(t) = \frac{RU(t)}{r_c(R - r_c)} - \frac{R}{\varepsilon\varepsilon_0 r_c(R - r_c)} \int_{r_c}^R \left[\int_{r_c}^r x^2 \rho(x, t) dx \right] \frac{dr}{r^2}. \quad (23)$$

Обозначим полный заряд, заключенный между двумя сферическими поверхностями с радиусами r_c и r к моменту времени t , как

$$q(r, t) = 4\pi \int_{r_c}^r x^2 \rho(x, t) dx. \quad (24)$$

Учитывая (24) и подставляя выражение (23) в (21), получим

$$F(r, t) = \frac{r_c R}{r^2 (R - r_c)} U(t) - \frac{r_c R}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^2 (R - r_c)} \int_{r_c}^R \frac{q(r, t)}{r^2} dr + \frac{q(r, t)}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^2}. \quad (25)$$

Соотношение (25) позволяет рассчитать распределение электрического поля в межэлектродном пространстве в любой момент времени. Отметим здесь, что отношение $U(t)/(R - r_c)$ можно рассматривать как напряженность поля в образце плоской геометрии толщиной $d = R - r_c$. Из (25) следует, что напряженность электрического поля на любом расстоянии r от катода представляет собой суперпозицию трех полей:

- 1) поле, определяемое геометрией электродной системы (первое слагаемое);
- 2) поле ОЗ, распределенное по всему образцу (второе слагаемое);
- 3) поле ОЗ, распределенного в пространстве между катодом и поверхностью радиуса r (третье слагаемое).

Если рассматривать воздействие на полимер короткого электрического импульса, в течение которого электроны еще не успевают дойти до противоположного электрода (анода) и экстрагироваться в него, то $q[r_{fr}(t)] = Q(t)$. Здесь $Q(t)$ — полный заряд, накопившийся к моменту времени t в межэлектродном пространстве за счет инжекции электронов из катода, $r_{fr}(t)$ — глубина прорастания заряда в полимер к моменту времени t . Этот заряд равен

$$Q(t) = 4\pi r_c^2 \int_0^t j_c(t') dt', \quad (26)$$

где $j_c(t)$ — плотность эмиссионного тока.

Глубина прорастания заряда в полимер к моменту времени t определяется как

$$r_{fr}(t) = \mu_{др} \int_0^t F_{fr}(t') dt', \quad (27)$$

где $F_{fr}(t)$ — напряженность поля на границе прорастания в полимер заряда к моменту времени t ;

$\mu_{др}$ — дрейфовая подвижность электронов в полимерном диэлектрике.

Значение $\mu_{др}$ невелико и даже в сильном постоянном электрическом поле (при $F \sim 10^8$ В/м) оценивается в $\sim 10^{-9}$ м²/(В·с) [159].

Точное аналитическое выражение для функции $q(r, t)$ неизвестно и вряд ли может быть установлено, поскольку требует учета скоростей захвата и опустошения электронных ловушек при любых значениях r и t . Очевидно, что вид $q(r, t)$ зависит от многих факторов: плотности инжекционного тока, подвижности носителей заряда, напряжения на электродах, энергетической плотности ловушечных состояний и длительности электрического импульса. Однако, согласно определению, функция $q(r, t)$ при $r_c \leq r \leq r_{fr}(t)$ монотонно возрастает по мере увеличения r , причем $q(r_c, t) \equiv 0$. При $r > r_{fr}(t)$ величина $q(r, t)$ не зависит от координаты и $q(r, t) = Q(t)$.

При кратковременном воздействии электрического импульса на полимерный диэлектрик инжектированные из катода электроны захватываются на ловушки, удерживаются на них и формируют ООЗ. Среднее время захвата электрона на ловушках равно $t_{trap} = \tau_0 \exp(E_t/k_B T)$, где $\tau_0 \approx 10^{-13}$ с. Если принять длительность электрического импульса равной $\sim 10^{-8}$ с, то при комнатной температуре электроны будут удерживаться на ловушках глубиной более 0,3 эВ в течение всего времени воздействия импульса. В работе [7] показано, что при электрическом импульсе длительностью 10–10³ нс и экспоненциальном распределении ловушек по глубине плотность прорастающего в полимер ОЗ можно считать постоянной, то есть $\rho(r, t) = \text{const}$. Учитывая этот факт, выражение для $q(r, t)$ согласно (24) примет следующий вид:

$$q(r, t) = \frac{4}{3} \pi (r^3 - r_c^3) \rho(t)'. \quad (28)$$

Учитывая условие $q(r_{fr}, t) = Q(t)$, получим

$$\rho(t) = \frac{3Q(t)}{4\pi(r_{fr}(t)^3 - r_c^3)}. \quad (29)$$

Подставляя (29) в (28), получим выражение для $q(r, t)$:

$$q(r, t) = \frac{(r^3 - r_c^3)}{[r_{fr}^3(t) - r_c^3]} Q(t). \quad (30)$$

Соотношение (30) следует рассматривать как приближение, которое может быть использовано при расчетах распределения поля вблизи микроострия.

Реальная граница прорастающего заряда не может быть столь резко выражена, а плотность распределения заряда должна зависеть от координаты. Чтобы учесть зависимость плотности заряда от координаты, функция $q(r, t)$ при $r \leq r_{fr}(t)$ может быть аппроксимирована степенным рядом с основанием $(r - r_c)$ [160]. Используя подобный способ аппроксимации $q(r, t)$, примем, что

$$q(r, t) = a(t)(r - r_c) + b(t)(r - r_c)^2. \quad (31)$$

Коэффициенты полинома $a(t)$ и $b(t)$ в любой момент времени могут быть определены из условий:

$$\begin{aligned} q(r_{fr}, t) &= Q(t), \\ \frac{dq(r, t)}{dr} &= 0 \text{ при } r = r_{fr}. \end{aligned} \quad (32)$$

Данная аппроксимация соответствует условию, при котором плотность ООЗ на границе его прорастания равна нулю, то есть $\rho(r_{fr}, t) = 0$, а коэффициенты $a(t)$ и $b(t)$ определяются из условия (32) и имеют следующий вид:

$$\begin{cases} b(t) = \frac{Q(t) - a(t)(r_{fr}(t) - r_c)}{(r_{fr}(t) - r_c)^2} \\ a(t) = \frac{2Q(t)}{(r_{fr}(t) - r_c)} \end{cases}. \quad (33)$$

Выражение для $q(r, t)$ принимает в этом приближении следующий вид:

$$q(r, t) = \frac{(r - r_c)(2r_{fr}(t) - r_c - r)}{r_{fr}(t) - r_c} Q(t). \quad (34)$$

Отметим, что в простейшем случае $q(r, t)$ может быть аппроксимировано и линейной функцией:

$$q(r, t) = a(t)(r - r_c). \quad (35)$$

Учитывая условие $q(r_{fr}, t) = Q(t)$, коэффициент $a(t)$ будет определяться как

$$a(t) = \frac{Q(t)}{(r - r_c)}. \quad (36)$$

Подставляя (36) в (35), получим окончательно выражение для $q(r, t)$ в виде

$$q(r, t) = \frac{r - r_c}{r_{fr}(t) - r_c} Q(t). \quad (37)$$

Отметим, что зависимость $q(r, t)$, определяемая соотношением (37), реализуется при $\rho(r, t) \sim r^{-2}$, причем $\rho(r_{fr}, t) \neq 0$.

Учитывая, что во всех случаях при $r > r_{fr}(t)$ величина $q(r, t)$ не зависит от координаты и $q(r, t) = Q(t)$, соотношения (30), (34) и (37) при подстановке их в (25) и (23) позволяют получить аналитические выражения для расчета напряженности электрического поля в межэлектродном пространстве и поля вблизи катода соответственно при фиксированном значении t . Зависимость $F(r, t)$ от времени обусловлена временной зависимостью $U(t)$, $Q(t)$ и $r_{fr}(t)$, которые можно рассматривать как не зависящие от координаты интегральные параметры, входящие в соотношение (25). Расчет $F(r, t)$ усложняется тем, что глубина прорастания заряда в полимер $r_{fr}(t)$ связана с напряженностью поля на границе ООЗ $F_{fr}(t)$ через интеграл в выражении (27).

Таким образом, процесс прорастания ООЗ представляет собой самосогласованную задачу. Поэтому при расчете зависимостей $F_c(t)$ и $F_{fr}(t)$ нами был использован временной пошаговый метод. В соответствии с этим методом предполагалось, что распределение поля и заряда неизменно в течение времени дискретизации Δ_t (при расчетах принималось $\Delta_t = 1$ нс). Расчет F_c и F_{fr} на i -м шаге в момент времени t_i проводился на основании результатов расчета этих величин на предыдущем временном шаге. Интегралы в соотношениях (26) и (27), определяющие изменение во времени $Q(t)$ и $r_{fr}(t)$, заменялись суммами.

При расчетах учитывалось, что согласно (20) интенсивная АЭЭ из микроострия на катоде возникает при достижении некоторой критической

напряженности электрического поля, следовательно, в слабом электрическом поле электроны в полимер практически не инжектируются, ООЗ не накапливается и распределение электрического поля в межэлектродном пространстве определяется геометрией электродной системы (первым слагаемым в уравнении (25)). Поэтому начальным шагом ($i = 1$) при расчете $F(r, t)$ принимался не момент времени $t = 0$, соответствующий началу возрастания напряжения, а время t_1 , когда напряжение на образце достигает значения $U(t_1)$, при котором возникает заметный инжекционный ток. В качестве начальных условий расчетов на первом временном шаге полагалось: $Q(t_1) = 0$, $r_{fr}(t_1) = r_c$ и $F_{fr}(t_1) = F_c(t_1)$. Значение t_1 в зависимости от амплитуды импульса и длительности его переднего фронта составляло 30–40 нс.

Численные расчеты были выполнены в программе Mathcad (см. Приложение А) при следующих значениях параметров: $r_c = 0,25$ мкм, $R = 2,5$ мкм, $\mu_{др} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$, $\Delta_e = 2,9$ эВ и $\varepsilon = 3$.

4.2. Результаты расчетов и их обсуждение

Рассмотрим в какой мере характер распределения заряда в образце оказывает влияние на зависимости $F_c(t)$ и $F_{fr}(t)$. Результаты расчетов этих зависимостей при $U_{amp} = 1500$ В и $\Delta = 150$ нс для различных функций, аппроксимирующих $q(r, t)$, представлены на Рисунке 29. Кривая 1 на данном рисунке получена при аппроксимации функции $q(r, t)$ выражением (34), кривая 2 — выражением (37) и кривая 3 — выражением (30). Оценка глубины прорастания ОЗ при различной крутизне фронта импульса в случае аппроксимации $q(r, t)$ квадратичным полиномом (34) представлена на Рисунке 30.

Изменение со временем напряженности поля у катода представлено на Рисунке 29, а. Видно, что форма функции, аппроксимирующей зависимость $q(r, t)$, не оказывает существенного влияния на форму зависимости $F_c(t)$. На ней можно выделить три характерные временные области, возникновение которых обусловлено двумя разнонаправленными факторами: возрастанием напряжения на образце по закону, определяемому соотношением (19), и эффекту ограничения поля у катода ООЗ.

Первая область на зависимости $F_c(t)$ соответствует относительно низкой напряженности электрического поля, при которой влияние ООЗ на F_c пренебрежимо мало. Возрастание F_c в этой области связано только с линейным возрастанием напряжения на образце и совпадает с зависимостью $F_c(t)$ в отсутствие ООЗ (пунктирная прямая 4 на Рисунке 29, а).

Переход ко второй области на $F_c(t)$ происходит, когда величина F_c достигает критического значения, при которой резко возрастает ток АЭЭ (см. зависимость $j_c(t)$ на Рисунке 31) и в прикатодной области начинает быстро накапливаться ООЗ. Скорость ограничения поля у катода ООЗ оказывается большей, чем скорость возрастания F_c за счет подъема напряжения на образце.

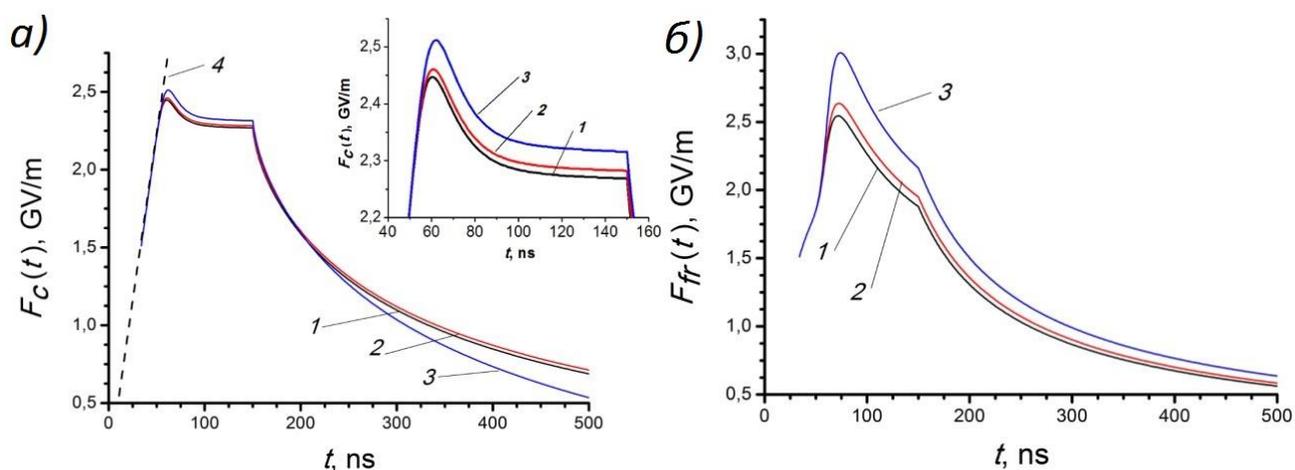


Рисунок 29 – Зависимости $F_c(t)$ (а) и $F_{fr}(t)$ (б), рассчитанные при различных функциях, аппроксимирующих $q(r, t)$: 1 — квадратичная функция (34), 2 — линейная функция (37); 3 — кубическая функция (30), 4 — изменение $F_c(t)$ в отсутствие ограничения поля ООЗ

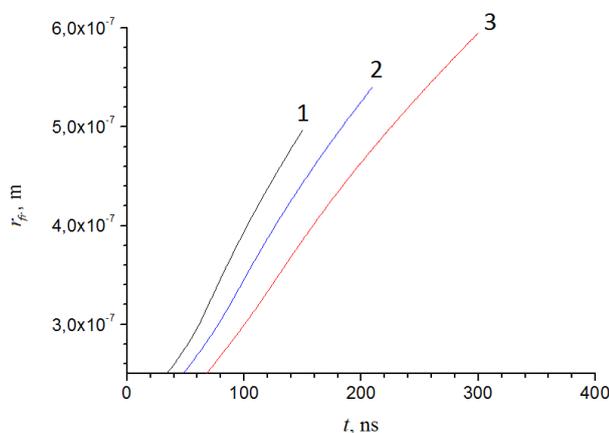


Рисунок 30 – Временная зависимость глубины прорастания ОЗ в течение переднего фронта импульса при различной его крутизне: 1 — 10 ГВ/с, 2 — 7 ГВ/с; 3 — 5 ГВ/с

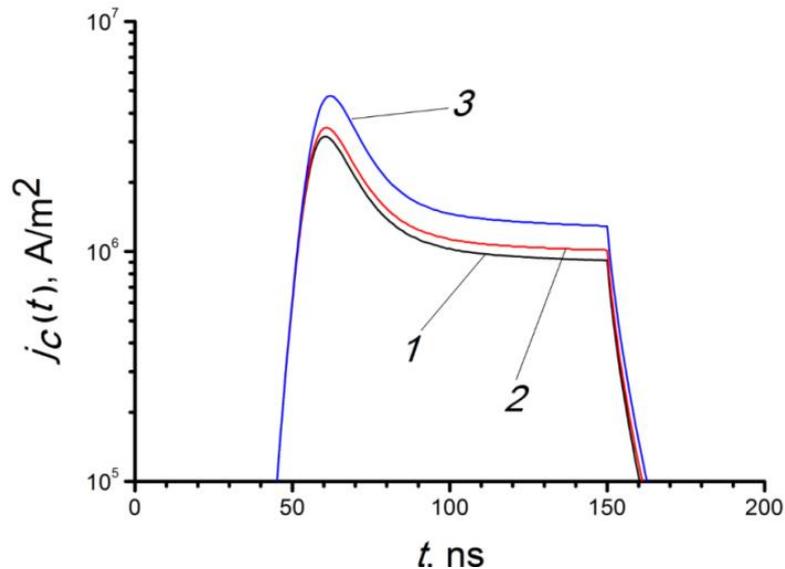


Рисунок 31 – Зависимости $j_c(t)$, рассчитанные при различных функциях, аппроксимирующих $q(r, t)$: 1 — квадратичная функция (34), 2 — линейная функция (37); 3 — кубическая функция (30)

На зависимости $F_c(t)$ формируется максимум. По мере накопления ООЗ эффективность ограничения поля ООЗ возрастает и значение F_c стабилизируется. Как следствие этого стабилизируется и плотность тока АЭЭ (Рисунок 31). На зависимостях $F_c(t)$ и $j_c(t)$ формируется плато. Масштабная вставка на Рисунке 29, а более наглядно демонстрирует влияние аппроксимирующей $q(r, t)$ функции на зависимость $F_c(t)$ в режиме ограничения ООЗ поля у катода. Видно, что различия между кривыми 1–3 незначительны, но более эффективно ООЗ ограничивает F_c при выборе в качестве аппроксимирующей функции полинома второй степени.

Переход к третьей области зависимости $F_c(t)$ совершается в момент времени, когда напряжение на образце перестает возрастать, то есть при $t = \Delta$. На плато импульса наблюдается быстрое уменьшение напряженности поля у катода. Отметим, что к этому времени ООЗ прорастает в полимер на глубину $\sim 0,5$ мкм, причем наибольшая глубина прорастания ООЗ соответствует выбору кубического полинома в качестве аппроксимирующей $q(r, t)$ функции. Причина уменьшения со временем F_c состоит в том, что при $t \geq \Delta$ (плато импульса) напряжение на образце перестает возрастать, но накопление ОЗ продолжается, несмотря на уменьшение

плотности инжекционного тока (Рисунок 31). Поэтому эффективность ограничения поля ОЗ возрастает и значения F_c и j_c , снижаясь, стремятся к своим стационарным значениям.

Зависимости $F_{fr}(t)$, построенные при различных функциях, аппроксимирующих $q(r, t)$, представлены на Рисунке 29, б. Также, как и рассмотренные выше зависимости $F_c(t)$, они имеют незначительные отличия, что дает основание утверждать, что выбор аппроксимирующей функции, удовлетворяющей перечисленным выше требованиям, не имеет принципиального значения при расчете распределения электрического поля в рассматриваемой электродной системе.

При анализе характера зависимости $F_{fr}(t)$ следует учитывать, что накапливающийся ОЗ не ограничивает, а усиливает напряженность поля на границе прорастания заряда. Однако она непрерывно смещается вглубь полимера и, как следствие этого, составляющая электрического поля, определяемая геометрией электродной системы, уменьшается, поэтому характерные области, формирующиеся на зависимости $F_{fr}(t)$, не столь явно выражены в отличие от $F_c(t)$.

Величины F_{fr} и F_c при одних и тех же значениях t примерно одинаковы, т. е. в прикатодной области, где накапливается ОЗ, поле близко к однородному. При $F = 666$ МВ/м, что соответствует $U_{amp} = 1500$ В при толщине полимерной пленки 2,25 мкм, напряженность электрического поля в области накопления ОЗ с учетом коэффициента перенапряжений достигает значений ~ 2 ГВ/м. Время существования поля со столь значительной напряженностью в этой области образца примерно соответствует длительности переднего фронта электрического импульса.

Известно, что крутизна переднего фронта электрического импульса оказывает заметное влияние на многие эффекты, наблюдаемые в полимерных диэлектриках в сильных электрических полях. Например, в пленке ПЭТФ наблюдается возрастание пробивной напряженности при увеличении крутизны переднего фронта импульса [7].

Как было отмечено в разделе 2, варьировать крутизну фронта импульса можно несколькими способами. С одной стороны, можно менять длительность переднего фронта импульса, при этом амплитуда импульса остается постоянной (Рисунок 10). С другой стороны, можно варьировать амплитуду импульса напряжения, при этом длительность переднего фронта остается неизменной.

Рассмотрим влияние длительности переднего фронта импульса ($U_{amp} = 1500$ В) на зависимости $F_c(t)$ и $F_{fr}(t)$. Отметим, что здесь и далее все расчетные зависимости получены при аппроксимации функции $q(r, t)$ квадратичным полиномом (34). Результаты расчетов представлены на Рисунке 32.

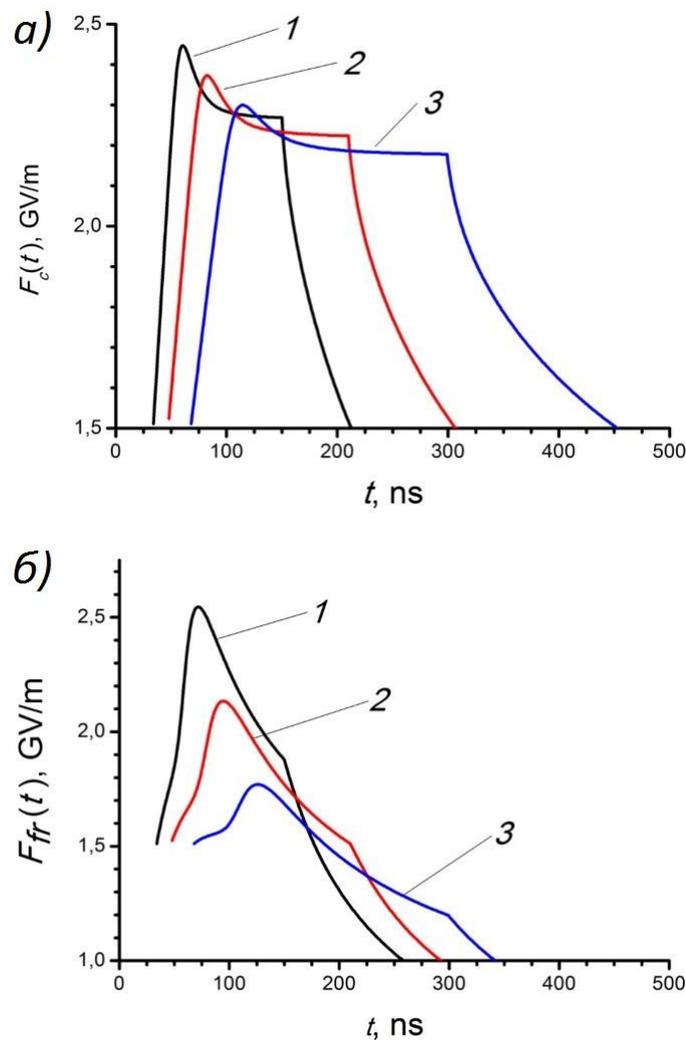


Рисунок 32 – Зависимости $F_c(t)$ (а) и $F_{fr}(t)$ (б), рассчитанные при $U_{amp} = 1500$ В и различных значениях крутизны фронта импульса: 1 — 10 ГВ/с, 2 — 7 ГВ/с; 3 — 5 ГВ/с

Видно, что возрастание крутизны фронта импульса (за счет уменьшения длительности его переднего фронта при постоянной амплитуде) приводит к возрастанию напряженности электрического поля как у катода (Рисунок 32, *а*), так и на границе прорастания ОЗ (Рисунок 32, *б*). Однако на зависимостях $F_c(t)$ и $F_{fr}(t)$ протяженность второй области, при которой напряженность поля достигает наибольших значений, уменьшается.

Например, при увеличении крутизны фронта с 5 до 10 ГВ/с, напряженность поля в максимуме у катода возрастает с 2,3 до 2,45 ГВ/м (такое возрастание F_c приводит к возрастанию плотности инжекционного тока с 1,2 до 3,2 МА/м²), а на фронте ОЗ с 1,7 до 2,55 ГВ/м, но протяженность второй области на зависимости $F_c(t)$ уменьшается с 190 до 100 нс, а на зависимости $F_{fr}(t)$ с 160 до 75 нс.

Рассмотрим аналогичные зависимости $F_c(t)$ и $F_{fr}(t)$ от длительности переднего фронта импульса при тех же значениях крутизны фронта, но при более высоком значении амплитуды импульса ($U_{amp} = 2000$ В). Результаты расчетов представлены на Рисунке 33.

Из рисунка видно, что характер зависимости $F_c(t)$ практически не претерпевает никаких изменений (Рисунок 33, *а*) по сравнению со случаем при меньшем значении U_{amp} , при этом увеличение длительности плато во второй области зависимости соответственно связано с увеличением длительности переднего фронта импульса, поскольку мы рассматриваем идентичные значения крутизны фронта импульса в обоих случаях. Характер зависимости $F_{fr}(t)$ (Рисунок 33, *б*) также не меняется. Отметим, что, по сравнению с предыдущим случаем, здесь наблюдается увеличение скорости снижения напряженности поля у границы ОЗ. Например, при 10 ГВ/с значение F_{fr} за время с 75 до 200 нс спадает с 2,55 ГВ/м до 1,7 ГВ/м (при этом в случае $U_{amp} = 1500$ В значение F_{fr} за время с 75 до 150 нс спадает с 2,55 ГВ/м до 1,9 ГВ/м). Это также связано с соответствующим увеличением длительности фронта импульса при каждом значении крутизны в результате повышения амплитуды до 2000 В.

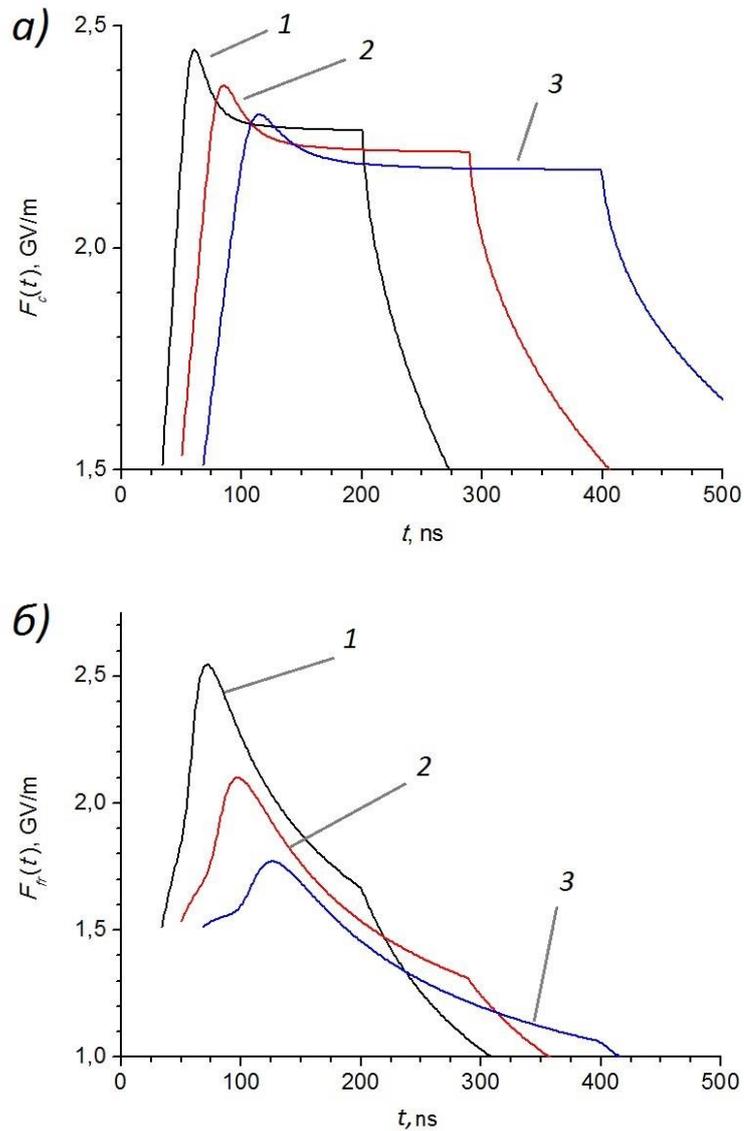


Рисунок 33 – Зависимости $F_c(t)$ (а) и $F_{fr}(t)$ (б), рассчитанные при $U_{amp} = 2000$ В и различных значениях крутизны фронта импульса: 1 — 10 ГВ/с, 2 — 7 ГВ/с; 3 — 5 ГВ/с

Таким образом, рассмотрение динамики накопления ООЗ в полимерах при воздействии на него высоковольтного импульса с крутизной фронта $\sim 10^9$ В/с и связанной с этим трансформацией распределения напряженности электрического поля позволяют сделать вывод о том, что в прикатодной области полимера за время ~ 100 нс успевает сформироваться отрицательный ОЗ, который ограничивает напряженность поля у катода и усиливает его на границе прорастания заряда, при этом распределение электрического поля становится более однородным. Напряженность электрического поля в этой области полимерного диэлектрика, превосходящая среднюю напряженность поля по образцу в несколько раз,

возникает только на переднем фронте высоковольтного импульса. Уменьшение длительности переднего фронта высоковольтного импульса приводит к возрастанию напряженности электрического поля в полимере в области накопления ОЗ, но длительность воздействия сильного электрического поля сокращается. Это, с одной стороны, может привести к увеличению скорости протекания процессов, инициируемых в полимерном материале электрическим полем, но с другой, уменьшить время их воздействия на полимерный материал.

Основные выводы по Главе 4

Таким образом, рассмотрение динамики накопления ООЗ в полимерах при воздействии на него высоковольтного импульса с крутизной фронта $\sim 10^9$ В/с и связанной с этим трансформацией распределения напряженности электрического поля позволяют сделать вывод о том, что в прикатодной области полимера за время ~ 100 нс успевает сформироваться ООЗ, который ограничивает напряженность поля у катода и усиливает его на границе прорастания заряда, при этом распределение электрического поля становится более однородным. Напряженность электрического поля в этой области полимерного диэлектрика превосходит среднюю напряженность поля по образцу в несколько раз и составляет $\sim 2,3 \cdot 10^9$ В/м. Значительные электрические перенапряжения возникают только на переднем фронте высоковольтного импульса. Дальнейшее действие высоковольтного импульса приводит к тому, что эффективность ограничения поля ООЗ начинает возрастать и значение напряженности поля у катода стабилизируется. Как следствие этого, стабилизируется и плотность тока АЭЭ. В момент времени, когда напряжение на образце перестает возрастать (это соответствует прорастанию ООЗ в полимер на глубину $\sim 0,5$ мкм), эффективность ограничения поля ООЗ значительно увеличивается, несмотря на уменьшение плотности тока АЭЭ. Однако, следует учитывать, что накапливающийся ОЗ не ограничивает, а усиливает напряженность поля на границе прорастания заряда. С другой стороны, она непрерывно смещается вглубь полимера и, как следствие этого, составляющая электрического поля, определяемая геометрией электродной

системы, уменьшается, поэтому характерные области, формирующиеся на зависимости $F_{fr}(t)$, не столь явно выражены в отличие от $F_c(t)$. Следует также отметить, что использование различных аппроксимирующих функций для $q(r, t)$ не приводит к принципиальным изменениям зависимостей $F_{fr}(t)$ и $F_c(t)$, а следовательно, не имеет принципиального значения при расчете распределения электрического поля в рассматриваемой электродной системе.

Уменьшение длительности переднего фронта (возрастание крутизны фронта импульса соответственно) приводит к возрастанию напряженности электрического поля в полимере в области накопления ОЗ и, соответственно, к возрастанию плотности инжекционного тока, но длительность воздействия сильного электрического поля при этом сокращается. Это, с одной стороны, может привести к увеличению скорости протекания процессов, инициируемых в полимерном материале электрическим полем, но с другой, уменьшить время их воздействия на полимерный материал.

Длительность воздействия сильного электрического поля можно увеличить, если использовать импульс с большим значением U_{amp} при той же крутизне переднего фронта. Отметим, что это также приводит к увеличению скорости снижения напряженности поля у границы ОЗ.

Глава 5. Физическая модель импульсного электрического пробоя полимерных пленок

5.1. Основные физические положения и допущения модели

Перейдем к формулировке основных положений физической модели импульсного электрического пробоя полимерных диэлектрических пленок. Будем рассматривать это явление как процесс накопления повреждений (дефектов) макромолекул, инициируемых сильным электрическим полем. Под термином «дефекты» будем понимать положительные молекулярные ионы, которые возникают вследствие полевой ионизации макромолекул. При достижении критической концентрации макроионов из-за возникновения эффекта дебаевского экранирования и снижения потенциала ионизации макромолекул реализуется самоускоряющийся процесс накопления положительных молекулярных ионов [10]. Скорость ионизации макромолекул начнет быстро увеличиваться, что приведет к лавинообразному возрастанию их концентрации. Момент времени, при котором это произойдет, будем рассматривать как момент пробоя полимерной пленки.

Ранее было показано, что пробой полимерных пленок при воздействии на них электрического импульса преимущественно происходит на его фронте. Значения напряженности электрического поля, при которой наблюдается электрический пробой, близки к значениям пробивной напряженности пленок на постоянном напряжении, хотя время жизни полимерных пленок в постоянном поле на много порядков больше, чем на импульсном напряжении. Эти результаты дают основание предположить, что на фронте электрического импульса возникает дополнительный фактор, повышающий вероятность полевой ионизации макромолекул.

Известно, что интенсивная инжекция электронов из металлических электродов начинается при средней по образцу напряженности поля, превышающей ~ 100 МВ/м. При этом электроны инжектируются с микроострий на поверхности катода, у вершин которых локальная напряженность поля F_{loc} может достигать значений $\sim 10^9$ В/м.

В аморфных областях полимерного материала всегда существуют микропустоты, являющиеся элементами свободного флуктуационного объема

полимера. Их размеры составляют 0,1–0,5 нм [161]. Двигаясь в таких микропустотах, электроны под действием электрического поля способны на длине свободного пробега набрать энергию в несколько электрон-вольт. Этой энергии недостаточно для ударной ионизации макромолекул, поскольку их потенциал ионизации значительно больше. Например, потенциал ионизации макромолекул ПЭТФ в газовой фазе оценивается в 7,35 эВ [162], но для молекул, находящихся в конденсированной фазе он снижается на величину энергии электронной поляризации, оцениваемой в 1–1,5 эВ [163]. Вместе с тем электроны, обладающие энергией, не превышающей энергию ионизации макромолекул, способны перевести их в возбужденное состояние [135]. Возбужденные полимерные молекулы способны ионизоваться при более низких значениях напряженности электрического поля, чем молекулы, находящиеся в основном состоянии. В сильном электрическом поле на возможность ионизации органических молекул, возбужденных электронным ударом, указывается, например, в работе [64]. Уменьшение высоты потенциального барьера в возбужденных молекулах можно оценить на основе спектра импульсной ЭЛ полимеров. Здесь следует отметить, что возникновение возбужденных макромолекул является причиной ЭЛ полимеров, возникающей на импульсном напряжении [135]. Согласно данным работы [135] спектр импульсной ЭЛ ПЭТФ располагается в области длин волн 450–650 нм, что соответствует энергии 1,9–2,8 эВ. Поэтому при полевой ионизации возбужденных макромолекул электроны туннелируют не с уровня основного состояния, а с более высоких энергетических уровней, вследствие чего ширина и высота потенциального барьера, который они преодолевают, оказывается значительно меньше и вероятность туннелирования резко возрастает. Действительно, в невозбужденных молекулах в сильном электрическом поле электроны туннелируют сквозь потенциальный барьер, определяемый шириной щели запрещенных энергий $E_g = E_{\text{НОМО}} - E_{\text{ЛУМО}}$, где $E_{\text{НОМО}}$ и $E_{\text{ЛУМО}}$ — энергии уровней НОМО и ЛУМО [52]. В возбужденной макромолекуле электрон будет туннелировать с уровня, расположенного выше уровня НОМО на ~2 эВ.

Рассмотрим схему накопления положительных молекулярных ионов при кратковременном импульсном воздействии на полимерный диэлектрик сильного электрического поля (Рисунок 34).

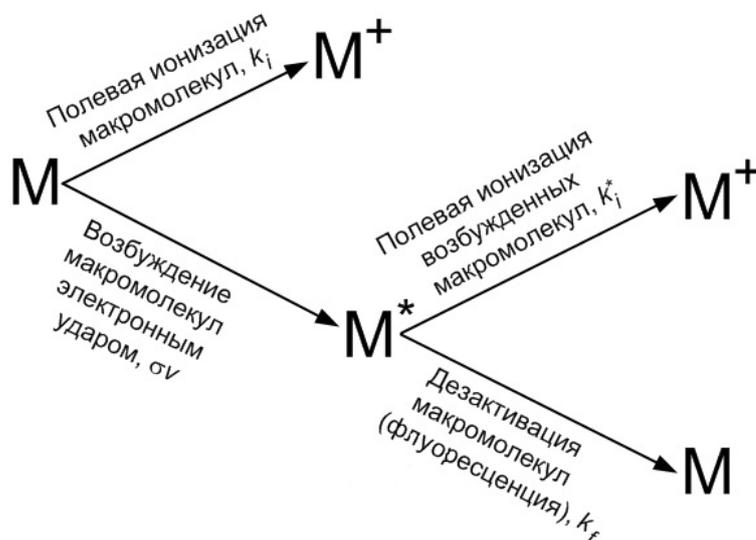


Рисунок 34 – Схема накопления положительных ионов в полимерном диэлектрике при воздействии импульса напряжения

В предыдущем разделе было показано, что вследствие быстрого непрерывного возрастания напряжения на образце накапливающийся вблизи инжектирующего электрода ООЗ не способен существенно ограничивать напряженность поля у катода. Поэтому ток АЭЭ оказывается значительным и в прикатодной области полимерного образца концентрация электронов, способных осуществить ударное возбуждение полимерных молекул, высока. Таким образом, на переднем фронте импульса возможна полевая ионизация как возбужденных, так и невозбужденных макромолекул. Следствием этого будет являться быстрое накопление положительных молекулярных ионов, что и является, по нашему мнению, причиной преимущественного пробоя на переднем фронте импульса. Если по каким-либо причинам концентрация макроионов не достигает на переднем фронте критического значения, то пробоя пленки не происходит и накопление макроионов продолжается уже на высоковольтном плато импульса.

При переходе на плато импульса напряжение на образце перестает возрастать и возникает ограничение поля ООЗ, что приводит к быстрому и существенному

снижению эмиссионного тока и, как следствие этого, к уменьшению концентрации электронов, способных возбуждать макромолекулы. Поэтому на плато импульса дальнейшее накопление положительных молекулярных ионов станет возможным в основном за счет полевой ионизации невозбужденных молекул и время, необходимое для достижения критической концентрации макроионов, при которой наступает пробой, возрастет. При достаточно большой протяженности плато импульса скорость полевой ионизации будет постепенно снижаться, поскольку определяющая ее напряженность электрического поля будет стремиться к своему стационарному значению.

5.2. Математическое описание модели

Вышеизложенные качественные соображения могут быть проиллюстрированы расчетами. Система дифференциальных уравнений, соответствующая модели и учитывающая зависимость напряженности поля на переднем фронте импульса от времени, имеет вид

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dM(t)}{dt} = k_f M^*(t) - k_i(t)M(t) - \sigma_H v n(t)M(t) \quad (38) \\ \frac{dM^*(t)}{dt} = \sigma_H v n(t)M(t) - k_f M^*(t) - k_i^*(t)M^*(t) \quad (39) \\ \frac{dM^+(t)}{dt} = k_i(t)M(t) + k_i^*(t)M^*(t) \quad (40) \\ M_0 = M(t) + M^*(t) + M^+(t) \quad (41) \end{array} \right.$$

где $M(t)$ — концентрация невозбужденных макромолекул;

$M^*(t)$ — концентрация возбужденных макромолекул;

k_f — константа скорости флуоресценции, $k_f \approx 10^7$ - 10^8 с⁻¹ [164];

$k_i(t)$ — константа скорости ионизации невозбужденных молекул;

$k_i^*(t)$ — константа скорости ионизации возбужденных молекул;

σ_H — сечение неупругих столкновений, $\sigma_H = 10^{-20}$ м² [165];

v — скорость электронов в полости перед соударением с молекулой, $v \sim 10^6$ м/с;

$n(t)$ — концентрация свободных электронов;

$M^+(t)$ — концентрация положительных молекулярных ионов;

M_0 — начальная концентрация молекул, способных либо ионизоваться, либо перейти в возбужденное состояние.

Начальными условиями при решении уравнений (38)–(40) являются: $M(0) = M_0$; $M^*(0) = M^+(0) = 0$.

Уравнение (38) определяет скорость изменения концентрации невозбужденных молекул. Первое слагаемое в этом уравнении определяет скорость дезактивации возбужденных молекул за счет флуоресценции, второе — скорость ионизации молекул, находящихся в основном состоянии, и третье определяет скорость возрастания концентрации возбужденных электронным ударом молекул.

Уравнение (39) определяет скорость изменения концентрации возбужденных молекул как разницу между скоростями, определяющими увеличение концентрации за счет ударного возбуждения (первое слагаемое) и уменьшения ее за счет дезактивации вследствие флуоресценции и полевой ионизации (соответственно второе и третье слагаемые).

Уравнение (40) определяет скорость изменения концентрации молекулярных ионов, возникающих за счет полевой ионизации невозбужденных и возбужденных молекул. При записи уравнения (40) полагалось, что в сильном электрическом поле можно не учитывать рекомбинацию электронов и образующихся при полевой ионизации положительных молекулярных ионов (дырок), поскольку образование геминальных пар (электронно-дырочных пар, связанных кулоновским полем данных зарядов) в электрическом поле с напряженностью более 10^8 В/м маловероятно [166].

Уравнение (41) определяет баланс между возбужденными и невозбужденными молекулами и молекулярными ионами в каждый момент времени.

Используя соотношение (41), систему уравнений (38)–(41) можно упростить, тогда

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dM^*(t)}{dt} = \sigma_H v n(t) [M_0 - M^*(t) - M^+(t)] - k_f M^*(t) - k_i^*(t) M^*(t) \\ \frac{dM^+(t)}{dt} = k_i(t) [M_0 - M^*(t) - M^+(t)] + k_i^*(t) M^*(t) \end{array} \right. \quad (42)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dM^*(t)}{dt} = \sigma_H v n(t) [M_0 - M^*(t) - M^+(t)] - k_f M^*(t) - k_i^*(t) M^*(t) \\ \frac{dM^+(t)}{dt} = k_i(t) [M_0 - M^*(t) - M^+(t)] + k_i^*(t) M^*(t) \end{array} \right. \quad (43)$$

В соответствие с рассматриваемой моделью свободные электроны возникают в полимере за счет инжекции из катода. В разделе 4.2 было показано, что при длительности переднего фронта импульса не более нескольких сотен наносекунд глубина прорастания заряда не превышает порядок десятых долей микрона, а напряженность поля и концентрация свободных электронов в пределах глубины прорастания заряда изменяются незначительно, поэтому величину $n(t)$ можно оценить, используя соотношение

$$n(t) = \frac{j_c(t)}{e\mu F_c(t)} \quad (44)$$

В сильных электрических полях инжекция электронов в полимер обусловлена процессами автоэлектронной эмиссии, поэтому для расчета плотности тока автоэлектронной эмиссии можно использовать уравнение (20). Высоту потенциального барьера на границе металл-полимер для ПЭТФ согласно [158] примем $\Delta_e = 2,83$ эВ.

Константы скоростей туннельной ионизации невозбужденных и возбужденных макромолекул соответственно могут быть определены как

$$k_i(t) = \nu_0 D(t) \text{ и } k_i^*(t) = \nu_0 D^*(t), \quad (45)$$

где $D(t)$ и $D^*(t)$ — прозрачности барьера при туннелировании электрона из невозбужденных и возбужденных макромолекул соответственно.

Наиболее вероятно туннелирование вдоль направления поля, поэтому для оценки вероятности полевой ионизации молекул можно воспользоваться известным решением для одномерной задачи туннелирования сквозь треугольный барьер. Тогда прозрачность барьера рассчитывается по формуле

$$D(t) = \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m_e} \Delta_M^{3/2}}{3e\hbar F_{loc}(t)}\right), \quad (46)$$

где Δ_M — высота потенциального барьера при туннелировании электрона из невозбужденных молекул.

Соотношение (46) может быть использовано и при расчете D^* , но значение Δ_M при этом следует уменьшить на 2 эВ. При расчетах D и D^* следует учесть эффект дебаевского экранирования зарядов, приводящий к снижению потенциала ионизации нейтральных атомов или молекул на величину $\Delta I(M^+)$ [167]. Для описания свойств неидеальной плазмы, в которой концентрация зарядов велика и следует учитывать взаимодействие между ними, авторами [168] для расчета $\Delta I(M^+)$ использовано соотношение

$$\Delta I(M^+) = k_B T \frac{l}{r_D(M^+) + \Lambda/8}, \quad (47)$$

где дебаевский радиус экранирования $r_D(M^+)$ определяется как

$$r_D(M^+) = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon k_B T}{e^2 M^+}}, \quad (48)$$

где параметры l и Λ определяются как

$$l = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon k_B T} \text{ и } \Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m_e k_B T}}. \quad (49)$$

Согласно рассматриваемой модели, пробой полимерной пленки будет соответствовать моменту времени, при котором начинается взрывообразное возрастание концентрации зарядов, обусловленное эффектом дебаевского экранирования. Обозначим D_0 — прозрачность потенциального барьера, определяющего вероятность ионизации макромолекул и рассчитанного по формуле (46) при неизменном значении Δ_M , а $D(M^+)$ — прозрачность потенциального барьера, высота которого Δ_M , вследствие эффекта дебаевского экранирования снижается на величину $\Delta I(M^+)$ по мере увеличения концентрации дырок. На Рисунке 35 представлена зависимость отношения $D_0/D(M^+)$ от M^+ .

Расчеты прозрачности барьера выполнены для локальной напряженности электрического поля 1,5 и 2,0 ГВ/м и Δ_M равных 3 и 5 эВ соответственно.

Видно, что быстрое возрастание прозрачности потенциального барьера наблюдается при концентрации дырок более 10^{23} м^{-3} . Таким образом, можно говорить о некотором значении критической концентрации положительных молекулярных ионов $M_{\text{кр}}^+$, при достижении которой концентрация зарядов в полимере начинает лавинообразно возрастать. Время, в течение которого достигается $M_{\text{кр}}^+$, можно рассматривать как электрическую долговечность, то есть отождествлять его с t_{br} полимерной пленки на импульсном напряжении. Значение $M_{\text{кр}}^+$ зависит как от начального значения потенциала ионизации молекулярных ионов, так и от напряженности электрического поля. Поскольку, как ранее было показано, $F_{loc}(t)$ зависит от крутизны фронта импульса, то и $M_{\text{кр}}^+$ тоже должно зависеть от этого параметра. Отметим здесь, что критическая концентрация дефектов, при которой возникает пробой полимерного диэлектрика на постоянном напряжении соответствует $\sim 6 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ [169], то есть по порядку величины близка к полученному нами значению $M_{\text{кр}}^+$.

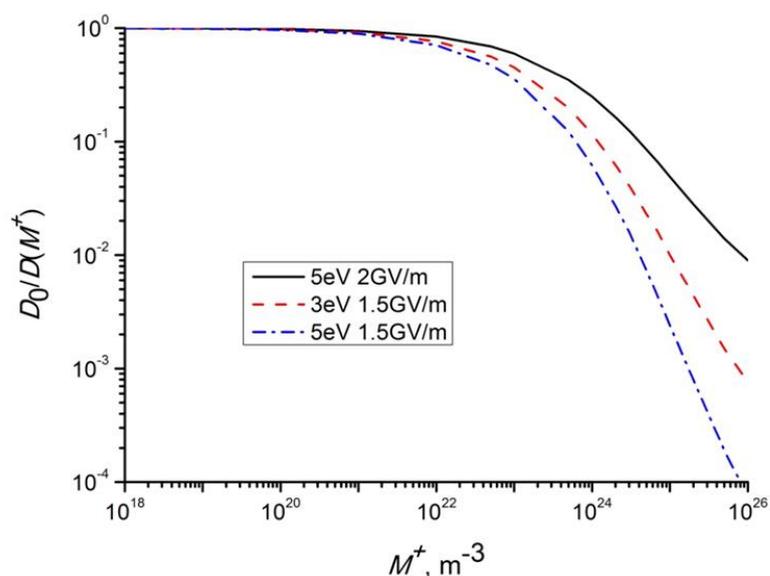


Рисунок 35 – Изменение отношения $D_0/D(M^+)$ в зависимости от концентрации заряда при различных значениях напряженности электрического поля и величины Δ_M

Решение системы уравнений (42) и (43) было выполнено в предположении, что средняя напряженность поля в образце на переднем фронте импульса возрастает с постоянной скоростью \dot{F} . Как было показано в Главе 4, напряженность поля у катода $F_c(t)$ близка к значению $F_{loc}(t)$, определяющему скорость полевой ионизации молекул в прикатодной области. Поэтому полагалось, что $F_{loc}(t) \equiv F_c(t)$. Эти поля возрастают со временем на фронте импульса, но при прекращении подъема напряжения на образце, в момент перехода на плато импульса (при $t = \Delta$), вследствие ограничения поля ООЗ они начинают уменьшаться, стремясь к своему стационарному значению. Поэтому при расчетах мы использовали модельную функцию $F_{loc}(t) \equiv F_c(t)$, учитывающую ограничение поля ООЗ, при котором значение $F_c(t)$ после перехода на плато импульса падает на $\sim 20\%$ за время ~ 300 нс. Модельная функция $F_{loc}(t) \equiv F_c(t)$ определялась следующим соотношением:

$$F_{loc}(t) \equiv F_c(t) = \begin{cases} \frac{F_{amp}}{\Delta} \cdot t, & \text{при } t < \Delta \\ 0.8 \cdot F_{amp} + 0.2 \cdot F_{amp} \exp(-\beta(t - \Delta)), & \text{при } t \geq \Delta \end{cases}, \quad (50)$$

где коэффициент $\beta = 10^7$.

Вид функции $F_{loc}(t)$ представлен на Рисунке 36.

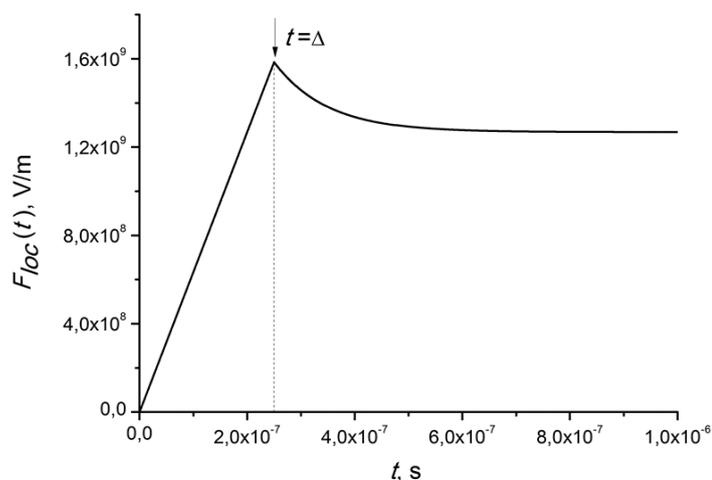


Рисунок 36 – Форма модельной зависимости локальной напряженности поля и напряженности поля в прикатодной области от времени с учетом ограничения поля ООЗ. Расчет выполнен по формуле (50) при $F_{amp} = 1585$ МВ/м

5.3. Результаты расчетов и их обсуждение

Система уравнений (42) и (43) была решена с использованием метода Эйлера, реализованного в программе Mathcad. Программа для расчета представлена в Приложении Б.

Параметры полимерного диэлектрика были выбраны следующими: $\varepsilon = 3$, $\Delta_M = 5$ эВ, $M_0 = 10^{25} \text{ м}^{-3}$, $\mu_{др} = 10^{-10} \text{ м}^2(\text{В} \cdot \text{с})^{-1}$. Высота потенциального барьера для возбужденной молекулы $\Delta_M^* = 3$ эВ. При проведении расчетов мы полагали, что во всех случаях $\Delta = 250$ нс.

На Рисунках 37 и 38 в качестве примера представлены временные зависимости концентрации возбужденных молекул $M^*(t)$ и молекулярных ионов $M^+(t)$ при двух значениях амплитуды напряженности поля F_{amp} , соответствующих достижению $M_{кр}^+$ на плато (Рисунок 37) и фронте (Рисунок 38) импульса.

При $F_{amp} = 1585$ МВ/м (Рисунок 37) реализуется ситуация, при которой значение $M_{кр}^+$ достигается на плато импульса, поэтому пробой происходит также на плато. В этом случае на зависимостях $M^*(t)$ и $M^+(t)$ можно выделить три характерных области.

Первая область соответствует интервалу времени от 0 до 250 нс. На начальном участке этой области от 0 до ~ 100 нс (на Рисунке 37 не показан) напряженность электрического поля относительно невысока, поэтому ток АЭЭ незначителен, концентрации $M^*(t)$ и $M^+(t)$ невелики (менее 10^{21} м^{-3}) и влиянием ООЗ можно пренебречь. При $t > 100$ нс ток АЭЭ возрастает, происходит быстрое накопление возбужденных электронным ударом макромолекул и молекулярных ионов, причем ионы образуются в основном за счет ионизации возбужденных молекул.

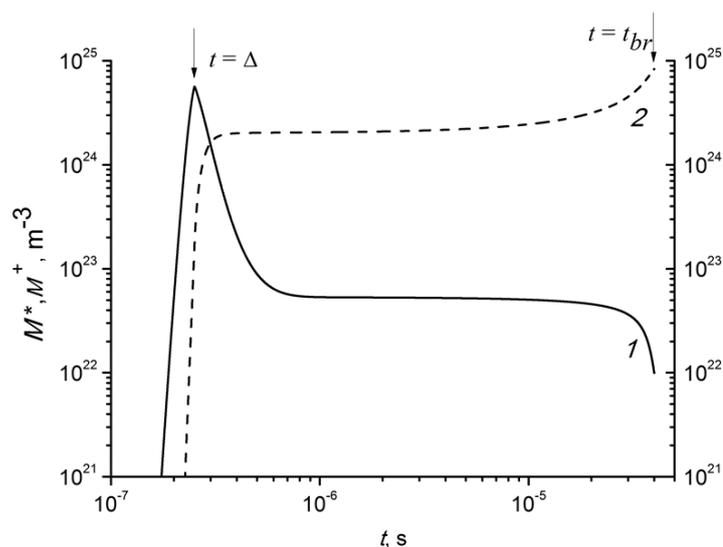


Рисунок 37 – Временные зависимости концентрации возбужденных молекул M^* (кривая 1) и макроионов M^+ (кривая 2) при $F_{amp} = 1585$ МВ/м и возникновении пробоя на плато импульса

Вторая область определяет временной интервал от 250 до ~ 500 нс, что соответствует начальному участку плато импульса. Напряжение на образце перестает увеличиваться, однако ток АЭЭ на начальном участке этой области значителен, происходит быстрое накопление ООЗ, что приводит к ограничению инжекционного тока ООЗ. Следствием этого является быстрое уменьшение концентрации возбужденных макромолекул и скорости возрастания концентрации молекулярных ионов. Следует отметить, что именно на конечном участке первой области и на второй области рассматриваемых зависимостей в пленках ПЭТФ и ПП наблюдалась ЭЛ (см. Рисунки 24 и 25), то есть уменьшение концентрации M^* во второй области связано не только с уменьшением концентрации свободных электронов, но и с дезактивацией возбужденных макромолекул за счет флуоресценции.

Третья характерная область ($t > 500$ нс) соответствует ситуации, при которой в практически не изменяющемся локальном электрическом поле вследствие невысокой концентрации молекул в возбужденном состоянии доминирует полевая ионизация молекул, находящихся в основном состоянии. Поэтому увеличение концентрации макроионов происходит медленно, но по мере приближения ее к $M_{кр}^+$

скорость накопления макроионов возрастает и при достижении критической концентрации при $t \approx 4 \cdot 10^{-5}$ с наблюдается скачек величины M^+ , т. е. происходит пробой. Резкое возрастание M^+ сопровождается столь же резким уменьшением M^* , что, как можно полагать, связано с уменьшением (за счет полевой ионизации) концентрации молекул, находящихся в основном состоянии.

Результаты расчетов $M^*(t)$ и $M^+(t)$, выполненные при $F_{amp} = 1700$ МВ/м, представлены на Рисунке 38. Увеличение амплитуды импульса приводит к тому, что пробой происходит не на плато, а на фронте импульса. Возрастание напряженности поля у катода обуславливает увеличение тока АЭЭ и, как следствие этого, приводит к увеличению концентрации возбужденных молекул. Действительно, сравнение зависимостей $M^*(t)$, представленных на Рисунках 37 и 38, показывает, что значения M^* на передних фронтах импульсов для одних и тех же t значительно возрастают при увеличении F_{amp} . Например, для $t = 200$ нс при $F_{amp} = 1585$ МВ/м величина $M^* \approx 4 \cdot 10^{22}$ м⁻³, а при $F_{amp} = 1700$ МВ/м она составляет $\sim 3 \cdot 10^{23}$ м⁻³, т. е. возрастает почти в десять раз. Большая концентрация способных ионизоваться возбужденных макромолекул и высокая напряженность электрического поля в прикатодной области приводят к более быстрому достижению критической концентрации молекулярных ионов и, соответственно, к пробоем пленки, что и следует рассматривать как причину пробоя на фронте импульса.

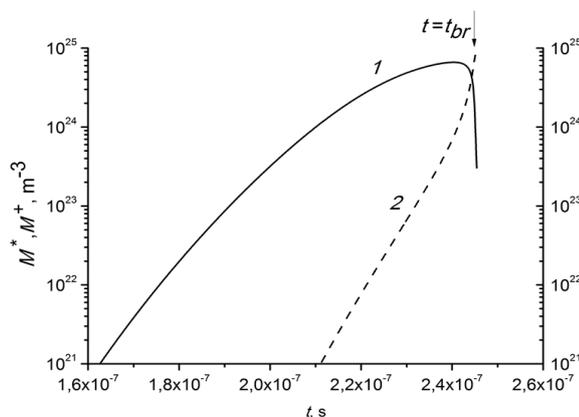


Рисунок 38 – Временные зависимости концентрации возбужденных молекул M^* (кривая 1) и макроионов M^+ (кривая 2) при $F_{amp} = 1700$ МВ/м и возникновении пробоя на фронте импульса

Расчеты $M^*(t)$ и $M^+(t)$ были выполнены при различных значениях F_{amp} , изменяющихся в пределах от 1580 до 1830 МВ/м, что позволяет в рамках анализируемой модели импульсного пробоя полимерных пленок оценить влияние амплитуды импульса на величину их долговечности и сравнить расчетные значения с полученными ранее экспериментальными зависимостями. На Рисунке 39 в полулогарифмических координатах представлена зависимость отношения t_{br}/Δ от F_{amp} . Как и ранее, момент пробоя при расчетах определялся по резкому возрастанию концентрации ионизированных молекул. Переходу его с фронта на плато импульса соответствует $t_{br}/\Delta = 1$. Видно, что переход от пробоя на фронте импульса ($t_{br}/\Delta < 1$) к пробояю на плато ($t_{br}/\Delta > 1$) сопровождается резким скачкообразным увеличением долговечности, при котором отношение t_{br}/Δ возрастает более чем в 150 раз. Этот результат качественно согласуется с экспериментальными данными о характере зависимостей $\frac{t_{br}}{\Delta}(U_{amp})$ для ПЭТФ, ПП и ПК, представленными на Рисунке 15.

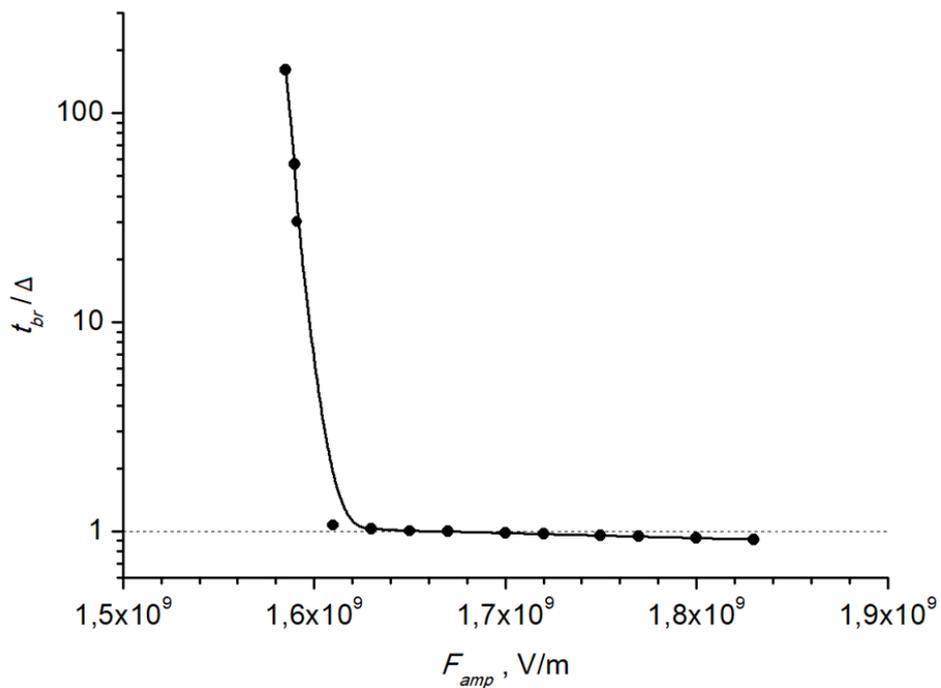


Рисунок 39 – Расчетная зависимость t_{br}/Δ от амплитудного значения напряженности локального поля

5.4. Перспективы увеличения электрической прочности полимерных материалов

Проблема повышения электропрочностных свойств полимеров представляется весьма актуальной. Предложены различные способы увеличения долговечности полимеров в электрическом поле. Ориентационное растяжение как метод улучшения свойств полимерных материалов используется уже несколько десятилетий [86]. Недостатком данного способа является ограниченное число полимеров, способных к ориентационной вытяжке. Кроме того, значительная вытяжка изменяет надмолекулярную структуру полимера и не всегда ясно, как это скажется на его электрической прочности. Допирование полимеров, то есть добавление в полимер молекул в концентрациях, не влияющих на основные свойства, также может рассматриваться как способ увеличения их электрической прочности. Например, допирование полиэтилена посредством введения (0,1–1,0) масс. % пирена увеличивает его электрическую прочность при температуре 77 К не менее чем на 16 % (при 1,0 % пирена) [170]. Автор [170] объясняет эффект торможением ускоренных под влиянием поля электронов при их взаимодействии с π -электронами молекулы пирена. Недостатком этого способа является очень узкая область его применения, так как он работоспособен только при температуре жидкого азота.

Для поиска путей решения проблемы увеличения электрической прочности полимеров необходимо четко представлять, как протекает процесс электрического пробоя твердых полимеров с насыщенными химическими связями. Однако, в настоящее время нет полного понимания данного вопроса, но вместе с тем ясно, что вне зависимости от того, какое напряжение (постоянное, переменное или импульсное) воздействует на полимерный диэлектрик, оно инициирует в нем дефекты. С точки зрения авторов [52], в полимерных диэлектрических пленках в условиях подавления частичных разрядов реализуется двухстадийный механизм образования дефектов, на первой стадии которого происходит полевая ионизация макромолекул, а на второй — разрыв ослабленной внутримолекулярной связи по

термофлуктуационному механизму и, как следствие этого, распад макромолекулы с образованием свободных радикалов.

В работе [171] показано, что в сильном постоянном или квазипостоянном (постоянном по знаку, но возрастающем по амплитуде) электрических полях константа скорости полевой ионизации превосходит константу скорости термофлуктуационного распада макромолекул, то есть лимитирующей стадией распада макромолекул является термофлуктуационный разрыв, сопровождающийся образованием свободных радикалов. Именно их образование приводит к снижению долговечности полимерных материалов в переменном и постоянном электрических полях как из-за того, что, обладая высокой химической активностью, они инициируют химические реакции, вызывающие образование в полимерах глубоких электронных ловушек, так и вследствие того, что свободные радикалы обладают пониженными потенциалами ионизации. Действие обоих этих факторов вызывает ускорение ионизации макромолекул, то есть образование свободных зарядов (носителей тока), что и приводит к разрушению полимера при длительном воздействии на него переменного или постоянного электрического поля.

Проведенные в последнее время исследования показали, что долговечность полимеров в переменном электрическом поле определяется деструкционными процессами в полимерах, в том числе и процессами, инициированными выделением энергии при рекомбинации разноименных зарядов (электронов и дырок), как инжектированных из электродов, так и образующихся при полевой ионизации макромолекул [63].

Благоприятные условия для рекомбинации зарядов в переменном поле создаются из-за того, что из одного и того же электрода в разные полупериоды напряжения инжектируются и электроны, и дырки. Энергия, выделяемая при рекомбинации зарядов, составляет несколько электронвольт, что достаточно для возбуждения синглетных и триплетных состояний полимерных молекул, и превышает энергию разрыва химических связей в макромолекулах. В соответствии со спиновой статистикой триплетные и синглетные возбужденные состояния при

рекомбинации зарядов образуются в соотношении 3:1 [172]. Излучательная деактивация синглетных состояний (переходы $S_1 \rightarrow S_0$) вызывает флуоресценцию, регистрируемую в переменном поле. Излучательные переходы из триплетного возбужденного состояния в основное ($T_1 \rightarrow S_0$) запрещены по спину, поэтому они релаксируют безызлучательно. Выделение энергии в этом процессе вызывает разрывы химических связей в макромолекулах, сопровождающиеся образованием свободных радикалов.

Сценарий развития пробоя полимерной пленки при импульсном электрическом воздействии был проанализирован в предыдущем разделе. Здесь стоит отметить только то, что и при возбуждении органических молекул электронным ударом образуются возбужденные синглетные и триплетные состояния [173]. Возбужденные молекулы в сильном электрическом поле будут ионизоваться с большей вероятностью, чем молекулы в основном состоянии, причем чем дольше молекула находится в возбужденном состоянии, тем больше вероятность ее полевой ионизации. Поэтому с большей вероятностью будут ионизоваться молекулы, находящиеся в триплетном состоянии.

Создание условий, при которых будет повышаться вероятность излучательной релаксации триплетных возбужденных состояний, должно привести к увеличению долговечности полимеров в переменном или импульсном электрических полях. Такие условия могут быть реализованы, когда в полимер добавляются молекулы фосфоресцирующих материалов, например, комплексы с атомами металлов, характеризующиеся большим спин-орбитальным взаимодействием. В этих молекулах ослаблен запрет на излучательную релаксацию триплетных состояний. Энергия триплетных возбуждений макромолекул полимера будет эффективно передаваться молекулам добавок, когда триплетный уровень макромолекул на энергетической шкале лежит выше триплетного уровня молекулы добавки [174].

Синтезировано очень большое количество фосфоресцирующих материалов с различным цветом свечения, то есть с различной энергией триплетных уровней, что позволяет выбрать наиболее подходящие допанты для данного полимера.

В Таблице 7 приведены значения длины волны флуоресценции λ_{PL} и энергии триплетного состояния E_T некоторых полимерных диэлектриков и флуоресцирующих углеводородных соединений [175–177]. Как видно из таблицы, эти полимерные диэлектрики имеют энергию триплетных состояний, превышающую такую для флуоресцирующих добавок.

Концентрация вводимых молекул может составлять 0.1–15 масс.% в зависимости от свойств полимера и допанта. Эффективность действия допантов зависит от их концентрации в полимере. Концентрация, превышающая оптимальную, приводит к агрегированию добавок [178]. Образование агрегатов препятствует тому, чтобы молекулы допанта находились в непосредственной близости от макромолекул полимера, тем самым подавляя процессы передачи энергии на триплетные уровни допанта. Поэтому оптимальную концентрацию необходимо уточнить экспериментально по максимальному выходу флуоресценции.

Таблица 7 – Значения длины волны флуоресценции и энергия триплетного состояния некоторых полимерных диэлектриков и флуоресцирующих углеводородных соединений

Соединение	λ_{PL} , нм	E_T , эВ
Полимеры		
ПММА	398	3,1
ПП	420	2,9
ПС	398	3,1
ПЭТФ	425	2,9
ПЭНП	370	3,3
ПВК	410	2,46
Флуоресцирующие углеводородные соединения		
Ir(ppy) ₃	516	2,3
PtOEP	650	1,9
Eu(dbm) ₃ (Phen)	614	2,02

Возможно допирование полимера сразу более чем одним типом молекул флуоресцирующих веществ, каждое из которых имеет энергию триплетного

состояния ниже энергии триплета полимера. В этом случае создается гиперфосфоресцирующая система с сенсбилизатором, характеризующаяся повышенной эффективностью передачи энергии за счет увеличения числа каналов передачи энергии к низшему триплетному уровню за счет механизмов Фёрстера и Декстера [179].

В заключение следует отметить, что превращение безызлучательной рекомбинации в излучательную будет способствовать повышению электрической прочности полимеров и на постоянном токе. Так, авторами [180] было замечено, что в органических светодиодах с фосфоресцирующими добавками полимерные пленки могут работать без пробоя при больших рабочих напряжениях.

Основные выводы по Главе 5

В данной главе сформулированы и проанализированы основные положения физической модели импульсного электрического пробоя полимерных диэлектрических пленок. Принимается, что основной причиной пробоя является накопление в локальных областях пленок положительных молекулярных ионов (дырок), возникающих за счет полевой ионизации макромолекул в областях полимера, где напряженность электрического поля достигает наибольших значений. Пробой наступает при достижении критической концентрации дырок $\sim 10^{24}-10^{25} \text{ м}^{-3}$.

Полученные в данной работе экспериментальные результаты дают основание утверждать, что скорость накопления дырок оказывается большей на переднем фронте, а не на плато импульса. Именно этим объясняется преимущественное возникновение пробоя на переднем фронте импульса.

Предполагается, что сначала, при относительно невысоких напряженностях электрического поля, возникает электронная инжекция. Инжектированные электроны ускоряются электрическим полем и приобретают энергию, достаточную для возбуждения молекул, но не достаточную для их ионизации. Возбужденные полимерные молекулы способны ионизоваться при меньших напряженностях электрического поля, чем молекулы, находящиеся в основном состоянии. По мере

накопления ООЗ в приэлектродной области, на границе его прорастания в полимер напряженность электрического поля достигнет значений, при которых станет возможной дополнительная генерация зарядов уже за счет полевой ионизации невозбужденных молекул. Электрический пробой полимерной пленки произойдет, если оба этих процесса обеспечат достижение критической концентрации зарядов за время, не превышающее длительность переднего фронта. В противном случае, процесс накопления зарядов продолжится на плато импульса, но скорость его снизится вследствие ограничения ОЗ напряженности поля у катода и снижения тока эмиссии.

Вышеизложенные качественные соображения проиллюстрированы расчетами. Численно решена система дифференциальных уравнений, описывающих скорость накопления дырок при ионизации возбужденных макромолекул и макромолекул, находящихся в основном состоянии, на переднем фронте и плато импульса. Показано, что результаты расчетов согласуются с экспериментальными данными о характере зависимостей $\frac{t_{br}}{\Delta}(U_{amp})$ для ПЭТФ, ПП и ПК.

В заключительной части данного раздела на основании предлагаемой модели развития импульсного электрического пробоя полимерных пленок рассматриваются возможные методы повышения их электрической долговечности.

Заключение

1. Разработана методика оценки импульсной электрической прочности полимерных пленок микронных толщин при однократном воздействии на них электрического импульса и создана экспериментальная установка, обеспечивающая фиксацию момента пробоя полимерной пленки с временным разрешением на уровне наносекунд.

2. Изучено влияние амплитуды и крутизны фронта высоковольтных импульсов, а также температуры на импульсную электрическую прочность пленок полимеров с различной морфологией, температурой стеклования и степенью полярности.

3. Разработана методика регистрации электролюминесценции полимеров на импульсном напряжении и создана экспериментальная установка, позволяющая фиксировать световые импульсы при воздействии на полимерную пленку высоковольтных электрических импульсов. Установлена роль ЭЛ в процессе импульсного электрического пробоя полимерных пленок как одного из каналов диссипации энергии возбужденных электронным ударом макромолекул.

4. Расчетным путем получены оценки реально достижимой напряженности электрического поля в полимерах при воздействии на них электрических импульсов с различной крутизной фронта и амплитудой.

5. Сформулированы и проанализированы основные положения физической модели импульсного электрического пробоя полимерных диэлектрических пленок. Полученные в данной работе экспериментальные результаты дают основание утверждать, что скорость накопления дырок оказывается большей на переднем фронте, а не на плато импульса. Именно этим объясняется преимущественное возникновение пробоя на переднем фронте импульса

6. Решение системы дифференциальных уравнений, описывающих скорость накопления дырок при ионизации макромолекул, показало приемлемое согласие расчетов и экспериментальных результатов об электрической долговечности исследованных полимерных пленок при импульсном воздействии напряжения.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы:

В качестве рекомендации для дальнейшей разработки темы предлагается изучение особенностей импульсного пробоя полимерных пленок при уменьшении длительности переднего фронта импульса до значений $\sim 10^{-10}$ с.

Перспективы дальнейшей разработки темы связаны с определением условий, при которых будет повышаться вероятность излучательной релаксации триплетных возбужденных состояний, что должно привести к увеличению долговечности полимеров в переменном или импульсном электрических полях.

Список сокращений и условных обозначений

НОМО — высшая занятая молекулярная орбиталь

LUMO — низшая свободная молекулярная орбиталь

ИТО — оксид индия-олова

ЭЛ — электролюминесценция

ПК — поликарбонат

ПП — полипропилен

ПЭТФ — полиэтилентерефталат

ПММА — полиметилметакрилат

ПИ — полиимид

ПЭ — полиэтилен

ОЗ — объемный заряд

ООЗ — отрицательный объемный заряд

ВИ — высоковольтный импульс

АЭЭ — автоэлектронная эмиссия

t – время

x – координата на оси абсцисс

U_{br} – напряжение на образце в момент пробоя (пробивное напряжение)

F_{br} – пробивная напряженность

d – толщина полимерной пленки

e – заряд электрона

m_e – масса электрона

F – средняя по образцу напряженность электрического поля

q – коэффициент электрических перенапряжений в локальной области полимера

\dot{F} – скорость возрастания средней напряженности электрического поля

ν_0 – частотный фактор

E – энергетический уровень

$g(E)$ – энергетическая плотность ловушечных состояний

E_g – ширина щели запрещенных энергий в полимере, определяемая как разница между энергиями уровней LUMO и HOMO.

v_t – тепловая скорость электрона

k_B – постоянная Больцмана

T – температура

Γ – гамма-функция

Δ — длительность переднего фронта импульса

$R_{\text{корр}}$ – коэффициент линейной корреляции

ε – относительная диэлектрическая проницаемость полимерного диэлектрика

ε_0 – абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума

U_{amp} – амплитуда импульса

F_{amp} – амплитуда напряженности поля

\dot{U} – скорость возрастания напряжения на образце (крутизна фронта импульса)

\hbar – приведенная постоянная Планка

F_c – напряженность поля у катода

Список литературы

1. Selle, F. Electrical Breakdown of EPR-insulated Cables at DC and Impulse Voltages / F. Selle, D. Schulte // IEEE Transactions on Electrical Insulation. – 1987. – Vol. EI-22. – N. 2. – P. 139–143.
2. Watson, D.B. Time lags in the impulse voltage breakdown of PMMA at high temperatures / D.B. Watson // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1996. – Vol. 29. – N. 12. – P. 3129–3131.
3. Кривко, В.В. Влияние температуры на импульсное пробивное напряжение некоторых твердых полимерных диэлектриков / В. В. Кривко, Ю. И. Лехт // Известия Томского политехнического института. – 1970. – Т. 157. – С. 201–205.
4. Zhao, L. Review of developments on polymers' breakdown characteristics and mechanisms on a nanosecond time scale / L. Zhao, J. Su, C.L. Liu // AIP Advances. – 2020. – Vol. 10. – N. 3. – P. 035206.
5. Chen, Z. Experimental Study of the Breakdown Characteristics of Polypropylene Films Under Nanosecond Voltage Pulses / Z. Chen, S. Ji, W. Jia, J. Tang, F. Guo, J. Li. W. Chen // IEEE Trans. Plasma Sci. – 2018. – Vol. 46. – N. 11. – P. 4010–4016.
6. Закревский, В.А. Импульсная электрическая прочность пленки полипропилена / В.А. Закревский, В.А. Пахотин, Н.Т. Сударь // Журнал технической физики. – 2017. – Т. 87. – N. 2. – С. 249–253.
7. Закревский, В.А. Влияние крутизны фронта импульса напряжения на электрическую прочность полимеров / В.А. Закревский, В.А. Пахотин, Н.Т. Сударь // Журнал технической физики. – 2019. – Т. 89. – N. 1. – С. 120–125.
8. Адамьян, Ю.Э. Особенности описания импульсной электрической прочности полимерных диэлектриков / Ю.Э. Адамьян, С.И. Кривошеев, С.Г. Магазинов // Письма в Журнал технической физики. – 2021. – Т. 47. – N. 5. – С. 48–50.
9. Kao, K.C. New theory of electrical discharge and breakdown in low-mobility condensed insulators / K.C. Kao // J. Appl. Phys. – 1984. – Vol. 55. – N. 3. – P. 752–755.

10. Zakrevskii, V.A. Ageing and breakdown of thin insulating polymer films / V.A. Zakrevskii, V.A. Pakhotin, N.T. Sudar // *J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 115. – N. 23. – P. 234101.
11. Laurent, C. Optical emission due to space charge effects in electrically stressed polymers / C. Laurent, F. Massines, C. Mayoux // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* – 1997. – Vol. 4. – N. 5. – P. 585–603.
12. Artbauer, J. Electric strength of polymers / J. Artbauer // *Journal of Physics D: Applied Physics.* – 1996. – Vol. 29. – N. 2. – P. 446–456.
13. Wilson, M.P. Impulse-Breakdown Characteristics of Polymers Immersed in Insulating Oil / M.P. Wilson, M.J. Given, I.V. Timoshkin, S.J. MacGregor, M.A. Sinclair, K.J. Thomas // *IEEE Transactions on Plasma Science.* – 2010. – Vol. 38. – N. 10. – P. 2611–2619.
14. Dissado, L.A. *Electrical Degradation and Breakdown in Polymers* / L.A. Dissado, J.C. Fothergill. – London: Peter Peregrinus Ltd., United Kingdom, 1992. – 601 p.
15. Tumusova, A. N. Impulse and DC breakdown strength of polypropylene thin film / A.N. Tumusova, V.M. Kapralova, N.T. Sudar // *Physics of Complex Systems.* – 2020. – Vol. 1. – N. 2. – P. 56–60.
16. Dolník, B. Polypropylene Foil Response to Voltage Impulses / B. Dolník, L. Krželák // *Scientific Conference on Electric Power Engineering (EPE).* – 2018. – P.1–6.
17. Пахотин, В.А. Об измерении тока электрического пробоя диэлектриков / В.А. Пахотин, В.А. Закревский, Н.Т. Сударь // *Журнал технической физики.* – 2015. – Т. 85. – N. 8. – P. 40–45.
18. Boggs, S. Analytical approach to breakdown under impulse conditions / S. Boggs // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* – 2004. – Vol. 11. – N. 1. – P. 90–97.
19. Рожков, В.М. Длительность стадии формирования разрядного канала при электрическом пробое твердых диэлектриков / В.М. Рожков // *Журнал технической физики.* – 2003. – Т. 73. – N. 1. – С. 51–54.
20. Budenstein, P.P. On the mechanism of dielectric breakdown of solids / P.P. Budenstein // *IEEE Transactions on Electrical insulation.* – 1980. – Vol. EI-15. – N. 3. – P. 225–240.

21. Li, Z. Formation and inhibition of free radicals in electrically stressed and aged insulating polymers / Z. Li, Y. Yin, X. Wang, D.M. Tu, K.C. Kao. // *J. Appl. Polymer Sci.* – 2003. – Vol. 89. – N. 12. – P. 3416–3425.
22. Liufu, D. High-field induced electrical aging in polypropylene films / D. Liufu, X.S. Wang, D.M. Tu, K.C. Kao // *J. Appl. Phys.* – 1998. – Vol. 83. – N. 4. – P. 2209–2214.
23. Zakrevskii, V.A. Mechanism of electrical degradation and breakdown of insulating polymers / V.A. Zakrevskii, N.T. Sudar, A. Zaopo, Yu.A. Dubitsky // *J. Appl. Phys.* – 2003. – Vol. 93. – N. 4. – P. 2135–2139.
24. Budenstein, P.P. Destructive Breakdown in Thin Films of SiO, MgF₂, CaF₂, CeF₃, CeO₂ and Teflon / P.P. Budenstein, P.J. Hayes, J.L. Smith, W.B. Smith // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1969. – Vol. 6. – N. 2. – P. 289–303.
25. Hikita, M. Consideration on Filamentary Thermal Breakdown by Measuring Pre-Breakdown Current in Solid Dielectrics / M. Hikita, I. Kanno, G. Sawa, M. Ieda // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1984. – Vol. 24. – N. 8R. – P. 984–987.
26. Riehl, N. Non-destructive Breakdown in Mylar Films. Part 2. / N. Riehl, H. Bassler, S. Hunklinger, W. Spannring, G. Vaubel // *Z. Ang. Phys.* – 1969. – Vol. 27. – N. 5. – P. 321–325.
27. Liu, D. High-field hole injection, conduction, and breakdown in polyethylene films fabricated by plasma polymerization / D. Liu, K.C. Kao // *J. Appl. Phys.* – 1991. – Vol. 69. – N. 4. – P. 2489–2496.
28. Kao, K.C. Electrical Conduction and Breakdown in Insulating Polymers / K.C. Kao // *Proceedings of The 6th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials.* – 2000.
29. Hippel, A. Electric breakdown of solid and liquid insulators / A. von Hippel // *J. App. Phys.* – 1937. – Vol. 8. – N. 12. – P. 815–832.
30. Frohlich, H. Theory of electrical breakdown in ionic crystals / H. Frohlich // *Proc. Roy. Soc. A.* – 1937. – Vol. 160. – N. 901. – P. 230–241.
31. Stratton, R. The Theory of Dielectric Breakdown in Solids / R. Stratton // *Progress in Dielectrics*, Vol. 3., N. Y.: John Wiley and Sons. – 1961. – P. 233–292.

32. Cooper, R. The Electric Strength of Solid Dielectrics / R. Cooper // Brit. J. Appl. Phys. D. – 1966. – Vol. 17. – N. 2. – P. 149–166.
33. Cooper, R. Discharge Propagation through Single Crystals of KBr / R. Cooper, D. L. Pulfrey // J. Phys. D. – 1971. – Vol. 4. – N. 2. – P. 292–297.
34. Bradwell, A. Time of Breakdown in Solid Dielectrics / A. Bradwell, D. L. Pulfrey // Brit. J. Appl. Phys. – 1968. – Vol. 1. – N. 11. – P. 1581–1583.
35. Bradwell, A. Conduction in Polythene with Strong Electric Fields and the Effect of Prestressing on the Electric Strength / A. Bradwell, R. Cooper, B. Varlow // Proc. Inst. Elec. Eng. – 1971. – Vol. 118. – N. 1. – P. 247–254.
36. Cooper, R. Formative Processes in the Electric Breakdown of Potassium Bromide / R. Cooper, C. T. Elliott // Brit. J. Appl. Phys. – 1966. – Vol. 17. – N. 4. – P. 481–488.
37. Cooper, R. Directional Electric Breakdown of KCl Single Crystals / R. Cooper, C. T. Elliott // J. Phys. D. – 1968. – Vol. 1. – N. 1. – P. 121–123.
38. Forlani, F. Thickness Influence in Breakdown phenomena of Thin Dielectric Films / F. Forlani, N. Minnaja // Phys. Stat. Sol. – 1964. – Vol. 4. – N. 2. – P. 311–324.
39. Sun, Y. The intrinsic electrical breakdown strength of insulators from first principles / Y. Sun, S. A. Boggs, R. Ramprasad // Appl. Phys. Lett. – 2012. – Vol. 101. – N. 13. – P. 132906.
40. Sun, Y. 50+ years of intrinsic breakdown / Y. Sun, C. Bealing, S. Boggs, R. Ramprasad // IEEE Electrical Insulation Magazine. – 2013. – Vol. 29. – N. 2. – P. 8–15.
41. Sparks, M. Theory of electron-avalanche breakdown in solids / M. Sparks, D. L. Mills, R. Warren, T. Holstein, A. A. Maradudin, L. J. Sham, E. Loh Jr., D. F. King // Phys. Rev. B. – 1981. – Vol. 24. – P. 3519–3536.
42. Cartier, E. Transport and relaxation of hot conduction electrons in an organic dielectric / E. Cartier, P. Pfluger // Phys. Rev. B. – 1986. – Vol. 34. – N. 12. – P. 8822–8827.
43. Tobolsky, A.V. Properties and Structure of Polymers / A.V. Tobolsky, T.D. Callinan // Journal of The Electrochemical Society. – 1960. – Vol. 107. – N. 10. – P. 243C.

44. Aklonis, J.J. Introduction to Polymer Viscoelasticity / J. J. Aklonis, W. J. McKnight. – 2d ed. – New York: Wiley, 1983. – 320 p.
45. Тютнев, А.П. Молекулярные движения и их роль в переносе избыточных носителей заряда в полимерах / А.П. Тютнев, Д.Н. Садовничий, В.С. Саенко, Е.Д. Пожидаев // Высокомолекулярные соединения, Серия А. – 2000. – Т.42. – N. 1. – С. 16–26.
46. Bueche, F. Physical Properties of Polymers / F. Bueche, H. Leaderman // Physics Today. – 1962. – Vol. 16. – N. 3. – P. 66–68.
47. Artbauer, J. Elektrische Festigkeit von Polymeren / J. Artbauer // Kolloid Z. Z. Polym. – 1965. – Vol. 202. – P. 15–25.
48. Artbauer, J. The intrinsic electric strength of polymers and its relation to the structure, Part II / J. Artbauer // Acta. Tech. – 1966. – Vol. 11. – P. 429–439.
49. Artbauer, J. Zur Temperaturabhängigkeit der elektrischen Durchschlagfestigkeit amorpher Polymeren mit Relaxation unter der Glasstemperatur / J. Artbauer // J. Polym. Sci. C. – 1967. – Vol. 16. – P. 447–484.
50. Artbauer, J. Die elektrische Festigkeit von Polymeren als Extremgröße / J. Artbauer // Kolloid Z. Z. Polym. – 1968. – Vol. 225. – P. 23–29.
51. Закревский, В.А. Старение и разрушение (пробой) полимерных пленок в переменном электрическом поле / В.А. Закревский, В.А. Пахотин, Н.Т. Сударь // Физика твердого тела. – 2019. – Т. 61. – N. 10. – С. 1953–1959.
52. Закревский, В.А. Ионизационный механизм электрического разрушения (пробоя) полимерных диэлектрических пленок / В. А. Закревский, Н. Т. Сударь // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – N. 7. – С. 1298–1303.
53. Закревский, В.А. Электрическое разрушение тонких полимерных пленок / В.А. Закревский, Н.Т. Сударь // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47. –N. 5. – С. 931–936.
54. Закревский, В.А. Возможные механизмы распада макромолекул в механическом и электрическом полях / В.А. Закревский, А.И. Слуцкер // Высокомолекуляр. соединения А. – 1984. – Т. 26. – N. 6. – С. 1201–1206.

55. Закревский, В.А. Влияние объемного заряда на закономерности электрического разрушения полимеров / В.А. Закревский, Н.Т. Сударь // Журнал технической физики. – 1996. – Т. 66. – N. 4. – С. 105–113.
56. Жуков, С.В. Электрическая прочность полимеров в условиях линейного подъема напряжения / С.В. Жуков, В.А. Закревский, С.П. Кабин, Н.Т. Сударь // Изв. Вузов. Физика. – 1988. – N. 4. – С. 86–90.
57. Закревский, В.А. Электрическая долговечность полимеров при отсутствии частичных разрядов / В.А. Закревский, А.И. Слуцкер, В.Б. Бережанский, В.М. Быков, В.В. Городов // Журнал технической физики. – 1985. – Т. 55. – N. 8. – С.1663–1666.
58. Laifaoui, A. Breakdown strength measurements on cylindrical polyvinyl chloride sheaths under AC and DC voltages / A. Laifaoui, M.S. Herzine, Y. Zebboudj, J.-M. Reboul, M. Nedjar. // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. – 2014. – Vol. 21. – N. 5. – P. 2267–2273.
59. Mazzanti, G. Electrical aging and life models: the role of space charge / G. Mazzanti, G.C. Montanari, L.A. Dissado // IEEE Trans. Dielec. Electr. Insul. – 2005. – Vol. 12. – N. 5. – P. 876–890.
60. Kojima, K. Electroluminescence in Polyethylene Terephthalate (PET). II. AC Voltage / K. Kojima, Y. Takai, M. Ieda // Jpn. J. Appl. Phys. – 1983. – Vol. 22. – N. 9. – P. 1436–1438.
61. Teysedre, G. Ac and dc electroluminescence in insulating polymer and implicatin for electrical ageing. / G. Teysedre, G. Tardieu, D. Mary, C. Laurent // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2001. – Vol. 34. – N. 14. – P. 2220–2229.
62. Милинчук, В.К. Макрорадикалы / В.К. Милинчук, Э.Р. Клишпонт, С.Я. Пшежецкий. – М.: Химия, 1980. – 264 с.
63. Закревский, В.А. Долговечность полимеров в переменном электрическом поле. / В.А. Закревский, В.А. Пахотин, Н.Т. Сударь // Журнал технической физики. – 2020. – Т. 90. –N. 2. – С. 251–256.

64. Polyansky, V.A. On ionization of electronically excited molecules in hydrocarbon combustion under strong electric field / V.A. Polyansky, I.L. Pankrat'eva // *Journal of Electrostatics*. – 2012. – Vol. 70. – N. 2. – P. 201–206.
65. Knauer, A. Impulse Breakdown in PMMA Under Megavolt, Nanosecond Excitation / A. Knauer // *IEEE Transactions on Electrical Insulation*. – 1980. – Vol. EI-15. – N. 4. – P. 313–321.
66. Zhao, L. The Effect of Nanosecond Pulse Width on the Breakdown Strength of Polymers / L. Zhao, J. Su, L. Zheng, M. Li // *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. – 2020. – Vol. 27. – N. 4. – P. 1160–1168.
67. Watson, D.B. The impulse electric strength of polythene as a function of voltage rise time / D.B. Watson // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1971. – Vol. 4. – N. 5. – P. 47.
68. Wu, G.N. Microscopic View of Aging Mechanism of Polyimide Film under Pulse Voltage in Presence of Partial Discharge / G.N. Wu, J.D. Wu, L.R. Zhou, B. Gao, K. Zhou, X.X. Guo // *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. – 2010. – Vol. 17. – N. 1. – P. 125–132.
69. Tao, S. Measurement and control for a repetitive nanosecond-pulse breakdown experiment in polymer films / S. Tao, Z. Cheng // *Chin. Phys. B*. – 2010. – Vol. 19. – N. 4. – P. 040601.
70. Zhao, L. A Unified Expression for Enlargement Law on Electric Breakdown Strength of Polymers under Short Pulses: Mechanism and Review / L. Zhao, J. Su, J. Cheng, P. Yafeng, R. Li, B. Zeng // *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. – 2016. – Vol. 23. – N. 4. – P. 2319–2327.
71. Zhao, L. The Critical Pulse Width for Surface Flashover and Bulk Breakdown in Oil-Immersed Polymers / L. Zhao, J.C. Su, X.B. Zhang, Y.F. Pan, L.M. Wang, R. Li // *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*. – 2013. – P. 854–857.
72. Wilson, M.P. Surface flashover of oil immersed dielectric materials in uniform and non-uniform fields / M.P. Wilson, S.J. MacGregor, M.J. Given, I.V. Timoshkin, M.A. Sinclair, K.J. Thomas, J.M. Lehr // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* – 2009. – Vol. 16. – P. 1028–1036.

73. Wang, J. Study on Abnormal Behavior of Bulk and Surface Breakdown in Transformer Oil Under Nanosecond Pulse / J. Wang, P. Yan, S.-C. Zhang, G.-S. Sun // Proc. 15th IEEE Int. Pulsed Power Conf. – 2005. – P. 939–941.
74. Sekii, Y. Initiation and Growth of Electrical Trees in LDPE Generated by Impulse Voltage / Y. Sekii // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. – 1998. – Vol. 5. –N. 5. – P. 748–753.
75. Zhao, L. Experimental Investigation on the Role of Electrodes in Solid Dielectric Breakdown under Nanosecond Pulses / L. Zhao, J. Su, X. Zhang, Y. Pan // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. – 2012. – Vol. 19. – N. 4. – P. 1101–1107.
76. Zhao L., Su J., Pan Y. Correlation between Volume Effect and Lifetime Effect of Solid Dielectrics on Nanosecond Time Scale / L. Zhao, J. Su, Y. Pan // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. – 2015. – Vol. 22. – N. 4. – P. 1769–1776.
77. Zhao, L. Theoretical Calculation on Formative Time Lag in Polymer Breakdown on a Nanosecond Time Scale / L. Zhao // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. – 2020. – Vol. 27. – N. 4. – P. 1051–1058.
78. Zhao, L. Investigation of Thickness Effect on Electric Breakdown Strength of Polymers Under Nanosecond Pulses / L. Zhao, G.Z. Liu, J.C. Su, Y.F. Pan, X.B. Zhang // IEEE Trans. Plasma Sci. – 2011. – Vol. 39. – N.7. – P. 1613–1618.
79. Lei, Z. Experimental study on breakdown characteristics of polymethylmethacrylate under fast pulse / Z. Lei, F. Yajun, Z. Sitao, Z. Jinshan, G. Jinqing, W. Junjie // High Power Laser and Particle Beams. – 2013. – Vol. 25. – N. 9. – P. 2453–2456.
80. Hosier, L. The Effects of Measuring Technique and Sample Preparation On The Breakdown Strength of Polyethlyene / L. Hosier, A.S. Vaughan, S.G. Swingler // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. – 2002. – Vol. 9. – N. 3. – P. 353–361.
81. Petrov, Yu.V. Structural–Time Criterion of Pulsed Electric Strength / Yu.V. Petrov // Doklady Physics. – 2014. – Vol. 59. –N. 1. – P. 56–58.

82. Ханефт, И.Г. Влияние длительности переднего фронта импульса напряжения на электрический пробой монокристаллов перхлората аммония / И.Г. Ханефт, А.В. Ханефт // Журнал технической физики. – 2000. – Т. 70. – N. 4. – С. 42–45.
83. Zhao, L. Review on Recent Development in Insulation Research Under Short-Pulse Conditions / L. Zhao, J.C. Su, R. Li; B. Zeng; J. Cheng // IEEE Electrical Insulation Magazine. – 2023. – Vol. 39. –N. 2. – P. 17–28.
84. Niwa, T. Studies on the Improvement of Breakdown Strength of Polyolefins / T. Niwa, M. Hatada, H. Miyata, T. Takahashi // IEEE Transactions on Electrical Insulation. – 1993. – Vol. 28. –N. 1. – P. 30–34.
85. Kitani, I. Impulse Breakdown of Polymer Dielectrics in the NS Range in Divergent Fields / I. Kitani, K. Arai // IEEE Transactions on Electrical Insulation. – 1980. – Vol. EI-15. –N. 2. – P. 134–139.
86. Ieda, M. High-field conduction and breakdown in insulating polymers: Present situation and future prospects / M. Ieda, M. Nagao, M. Hikita // IEEE Trans. Dielectr. Elect. Insul. – 1994. – Vol. 1. – N. 5. – P. 934–945.
87. Dissado, L. A. Predicting electrical breakdown in polymeric insulators: From deterministic mechanisms to failure statistics / L. A. Dissado // IEEE Trans. Dielectr. Elect. Insul. – 2002. – Vol. 9. – N. 5. – P. 860–875.
88. Петров, Ю.В. Критерий инкубационного времени в задачах импульсного разрушения и электрического пробоя / Ю.В. Петров, П.А. Глебовский // Журнал технической физики. – 2004. – Т.74. – N. 11. – С. 53–57.
89. Петров, Ю.В. Исследование эффекта электрического пробоя диэлектрика на участке спада импульса напряжений на основе подхода инкубационного времени / Ю.В. Петров, В.А. Морозов, И.В. Смирнов, А.А. Лукин // Журнал технической физики. – 2015. – Т.85. – N. 12. – С. 1–6.
90. Важов, В.Ф. Эффект минимума электрической прочности пленочных полимерных диэлектриков и его особенности / В.Ф. Важов, К.Д. Молдобаев // Электричество. – 2009. – N. 12. – С. 89–92.
91. Yamada, H. Measurement of Time Lag of Electrical Breakdown in Polymethylmethacrylate under Highly Non-Uniform Field Using Nanosecond Pulse

- Voltage / H. Yamada, S. Kimura, H. Taniguchi, T. Fujiwara // *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2.* – 1992. – Vol. 31. – N. 5A. – P. L576–L578.
92. Martin, J. C. Nanosecond pulse techniques / J. C. Martin // *Proc. IEEE.* – 1992. – Vol. 80. – N. 6. – P. 934–945.
93. Martin, T. H. J.C. Martin on pulsed power / T. H. Martin, A. H. Guenther, M. Kristiansen. – New York: Plenum Publishers, 1996. – 546 p.
94. Zener, C.M. A theory of the electrical breakdown of solid dielectrics / C.M. Zener // *Proc. Roy. Soc. Lond. A.* – 1934. – Vol. 145. – N. 855. – P. 523–529.
95. Whitehead, S. Dielectric Breakdown of Solid / S. Whitehead. – Oxford: Clarendon Press, 1951. – 271 p.
96. Bakin, B.B. Research on Electrical Breakdown Strength in High-Voltage Devices / B.B. Bakin, V.Y. Ushakov // *Electronics (Russia).* – 1972. – N. 4. – P. 76–79.
97. Taylor, D.M. Electrical conduction in polyethylene terephthalate and polyethylene films / D.M. Taylor, T.J. Lewis // *Journal of Physics D: Applied Physics.* – 1971. – Vol. 4. – N. 9. – P. 1346–1357.
98. Watson, D.B. The electric strength of Perspex as a function of voltage rise time / D.B. Watson // *Journal of Physics D: Applied Physics.* – 1972. – Vol. 5. – N. 5. – P. 410–414.
99. Смирнов, И.В. Экспериментальное исследование электрической прочности акриловой ленты VHB при квазистатическом и импульсном напряжениях / И.В. Смирнов, R. Springhetti, В.А. Морозов, А.А. Лукин // *Журнал технической физики.* – 2018. – Т. 88. – N. 1. – С. 151–153
100. Wilson, M.P. Effect of Applied Field and Rate of Voltage Rise On Surface Breakdown of Oil-immersed Polymers / M.P. Wilson, I.V. Timoshkin, M.J. Given, S.J. MacGregor, M.A. Sinclair, K.J. Thomas, J.M. Lehr // *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation.* – 2011. – Vol. 18. – N. 4. – P. 1003–1010.

101. Zhao, L. The effect of polymer type on electric breakdown strength on a nanosecond time scale / L. Zhao, J.C. Su, Y.F. Pan, X.B. Zhang // *Chin. Phys. B.* – 2012. – Vol. 21. – N. 3. – P. 033102.
102. Kao, K.C. *Dielectric Phenomenon in Solid* / K.C. Kao. – Amsterdam: Elsevier Academic Press, 2004. – 579 p.
103. Tu, D.M. Electric breakdown under quasi-uniform field conditions and effect of emission shields in polyethylene / D.M. Tu, W.B. Liu, G.P. Zhuang, Z.Y. Liu, K.C. Kao // *IEEE Trans. Electr. Insul.* – 1989. – Vol. 24. – N. 4. – P. 581–590.
104. Kao, K.C. *Electrical Transport in Solids* / K.C. Kao, W. Hwang, S. Choi. – Oxford, England: Pergamon Press, 1981. – 663 p.
105. Laurent, C. Charge dynamics and its energetic features in polymeric materials / C. Laurent, G. Teyssedre, S. Le Roy, F. Baudoin // *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation.* – 2013. – Vol. 20. – N. 2. – P. 357–381.
106. Matsui, K. Space charge behavior in low density polyethylene at pre-breakdown / K. Matsui, Y. Tanaka, T. Takada, T. Fukao, J.M. Alison // *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation.* – 2005. – Vol. 12. – N. 3. – P. 406–415.
107. Zha, J.W. Dielectric properties and effect of electrical aging on space charge accumulation in polyimide/TiO₂ nanocomposite films / J.W. Zha, Z.M. Dang, H.T. Song, Y. Yin, G. Chen // *J. Appl. Phys.* – Vol. 108. – N. 9. – P. 094113.
108. Arkhipov, V.I. Charge injection into light-emitting diodes: Theory and experiment / V.I. Arkhipov, E.V. Emelianova, Y.H. Tak, H. Bäessler // *Journal of Applied Physics.* – 1998. – Vol. 84. – N. 2. – P. 848–856.
109. Чайновец, А. Внутренняя электронная эмиссия / А. Чайновец // *Успехи физических наук.* – 1961. – Т. 75. – N. 1. – С. 169–196.
110. Аверкиев, Н.С. Инжекция дырок в органические молекулярные твердые тела / Н.С. Аверкиев, В.А. Закревский, И.В. Рожанский, Н.Т. Сударь // *Физика твердого тела.* – 2009. – Т. 51. – N. 5. – P. 862–868.
111. Tu, N.R. High-field electrical conduction in polyimide films / N.R. Tu, K.C. Kao // *J. Appl. Phys.* – 1999. – Vol. 85. – N. 10. – P. 7267–7275.

112. Ganzorig, C. Current-voltage behavior in hole-only single-carrier devices with self-assembling dipole molecules on indium tin oxide anodes / C. Ganzorig, M. Sakomura, K. Ueda, M. Fujihira // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 89. – N. 26. – P. 263501.
113. Wolf, U. Current injection from a metal to a disordered hopping system. I. Monte Carlo simulation / U. Wolf, V.I. Arkhipov, H. Bassler // *Phys. Rev. B.* – 1999. – Vol. 59. – N. 11. – P. 7507–7513.
114. Abkowitz, M.A. Emission limited injection by thermally assisted tunneling into a trap-free transport polymer / M.A. Abkowitz, H.A. Mizes, J.S. Facci // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 66. – N. 10. – P. 1288–1290.
115. Arnett, P.C. Transient conduction in insulators at high fields / P.C. Arnett // *J. Appl. Phys.* – 1975. – Vol. 46. – N. 12. – P. 5236–5243.
116. Korniyvshin, N.A. Influence of deformation on the structure and properties of germanium thin films / N.A. Korniyvshin, N.I. Bryzgalova, A.A. Fransuzov // *Phys. Stat. Sol. (a).* – 1985. – Vol. 91. – P. 211–216.
117. Греков, К.В. Метод расчета надежности БИС и СБИС с учетом деградационных процессов / К.В. Греков, О.Г. Сухоруков // *Микроэлектроника.* – 1986. – Т. 15. – N. 2. – С. 135–141.
118. Борисова, М.Э. О возможности наблюдения квантовых вихрей в пленках сверхпроводящего сплава индий-свинец / М.Э. Борисова, В.П. Рымша // *Изв. вузов. Физика.* – 1986. – Т. 29. – N. 1. – С. 3–5.
119. Закревский, В.А. Влияние объемного пространственного заряда на напряженность электрического поля в полимерных диэлектриках / В.А. Закревский, Н.Т. Сударь // *Журнал технической физики.* – 1990. – Т. 60. – N. 2. – С. 66–71.
120. Ванников, А.В. Электронный транспорт и электролюминесценция в полимерных слоях / А.В. Ванников, А.Д. Гришина, С.В. Новиков // *Успехи химии.* – 1994. – Т. 63. – N. 2. – С. 107–129.
121. Батраков, А.В. Ограничение плотности тока автоэлектронной эмиссии пространственным зарядом эмитированных электронов / А.В. Батраков, И.В.

- Пегель, Д.И. Проскуровский // Письма в журнал технической физики. – 1999. – Т. 25. – N. 11. – С. 78–82.
122. Van Veen, G.N.A. Space-charge effects in Spindt-type field emission cathodes / G.N.A. Van Veen // J. Vac. Sci. Technol. B. – 1994. – Vol. 12. – N. 2. – P. 655–661.
123. Jensen, K.L. Effects of space charge on the current-voltage characteristics of field emitter arrays / K.L. Jensen, E.G. Zaidman, M.A. Kodis // AIP Conf. Proc. – 1997. – Vol. 391. – N. 1. – P. 95–100.
124. Li, S. Linking traps to dielectric breakdown through charge dynamics for polymer nanocomposites. / S. Li, D. Min, W. Wang, G. Chen // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. – 2016. – Vol. 23. – N. 5. – P. 2777–2785.
125. Zheng, F. Reduction of space charge breakdown in e-beam irradiated nano/polymethyl methacrylate composites. / F. Zheng, J. Dong, Y. Zhang, Z. An, Q. Lei // Appl. Phys. Lett. – 2013. – Vol. 102. – N. 1. – P. 012901.
126. Zhu, Y. Charge Traps Depended Space Charge Dynamics and Electrical Breakdown Characteristics of Polymer Insulating Materials / Y. Zhu, P. Wei, Z. Shen, H. Cui, Y. Jing, D. Li, Z. Wang, D. Xie, G. Lu, S. Li // 21st International Symposium on High Voltage Engineering. – 2020. – P. 1077–1086.
127. Arkhipov, V. I. Space-charge-limited currents in materials with Gaussian energy distributions of localized states / V.I. Arkhipov, P. Heremans, E.V. Emelianova, G.J. Adriaenssens // Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 79. – N. 25. – P. 4154–4156.
128. Закревский, В.А. Автоионизационный механизм разрыва химических связей в макромолекулах. / В.А. Закревский, В.А. Пахотин // Высокомолекулярные соединения. – 1981. – Т. 23А. – N. 3. – С. 658–662.
129. Hartman, V.A. Electroluminescence in Organic Polymers. / V.A. Hartman, H.L. Armstrong // J. Appl. Phys. – 1967. – Vol. 38. – N. 5. – P. 2393–2395.
130. Laurent, C. Mechanisms of electroluminescence during aging of polyethylene. / C. Laurent, C. Mayoux, S. Noel // J. Appl. Phys. – 1985. – Vol. 58. – N. 11. – 4346–4353.
131. Thielen, A. Heat treatment effects on the metal-polymer interface and space-charge formation in thin metallized polyethylene terephthalate films / A. Thielen, E.

- Hendrick, J. Niezette, J. Vanderschueren, G. Feyder // *J. Appl. Phys.* – 1994. – Vol. 75. – N. 8. – P. 4070–4076.
132. Laurent, C. Time-resolved Space Charge and Electroluminescence Measurements in Polyethylene Under AC Stress / C. Laurent, G. Teyssedre, G.C. Montanari // *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation.* – 2004. – Vol. 11. – N. 4. – P. 554–560.
133. Teyssedre, G. Charge distribution and electroluminescence in cross-linked polyethylene under dc field / G. Teyssedre, C. Laurent, G.C. Montanari, F. Palmieri, A. See, L.A. Dissado, J.C. Fothergill // *J. Appl. Physics D.* – 2001. – Vol. 34. – N. 18. – P. 2830–2844.
134. Kitani, I. Very Faint Light Emission in Low-Density Polyethylene Films under DC Field. / I. Kitani, T. Hirano, K. Prii // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1987. – Vol. 26. – N. 4. – P. 639–640.
135. Kaneto, K. Electroluminescence in Polyethylene Terephthalate / K. Kaneto, K. Yoshino, K.C. Kao, Y. Inuishi // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1974. – Vol. 13. – N. 6. – P. 1023–1024.
136. Kojima, K. Electroluminescence in Polyethylene Terephthalate (PET) I. Impulse Voltage / K. Kojima, Y. Takai, M. Ieda // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1982. – Vol. 21. – N. 6R. – P. 860.
137. Neves, A. Surface Charging and Charge Decay in Solid Dielectrics / A. Neves, H.J.A. Martins // *Conference Record of the 1996 IEEE International Symposium on Electrical Insulation.* – 1996. – P. 782–786.
138. Bamji, S.S. Evidence of near-ultraviolet emission during electrical-tree initiation in polyethylene / S.S. Bamji, A.T. Buiinski, R.J. Densley // *Journal of Applied Physics.* – 1987. – Vol. 61. – N. 2. – P. 694–699.
139. Hibma, T. Direct measurement of space-charge injection from a needle electrode into dielectrics. / T. Hibma, H.R. Zeiler // *Journal of Applied Physics.* – 1986. – Vol. 59. – N. 5. – P. 1614–1620.

140. Zong-Huai, F. Relation between electroluminescence and degradation in XLPE / F. Zong-Huai, T. Takahashi, J. Suzuki, H. Miyata, S. Iemura, T. Itoh // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. – 2001. – Vol. 8. – N. 1. – P. 91–96.
141. Baudoin, F. Modeling electroluminescence in insulating polymers under AC stress: effect of excitation waveform. / F. Baudoin, D.H. Mills, P.L. Lewin, S.L. Roy, G. Teysse, C. Laurent // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2011 – Vol. 44. – N. 16. – P. 165402.
142. Alison, J.M. Dynamic bipolar charge recombination model for electroluminescence in polymer based insulation during electrical tree initiation / J.M. Alison, J.V. Champion, S.J. Dodd, G.C. Stevens // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1995. – Vol. 28. – N. 8. – P. 1693–1701.
143. Averkiev, N.S. Peculiarities of holes injection into organic molecular solids / N.S. Averkiev, V.A. Zakrevskii, I.V. Rozhansky, N.T. Sudar // Applied Physics Letters. – 2009. – Vol. 94. – P. 233308.
144. Mizuno, T. Electroluminescence in polyethylene subjected to impulse voltages / T. Mizuno, Y.S. Liu, W. Shionoya, S. Matsushima, K. Yasuoka, S. Ishli // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. – 1998. – Vol. 5. – N. 2. – P. 211–218.
145. Смирнова, О.В. Поликарбонаты / О.В. Смирнова, С.Б. Ерофеева. – М.: Химия, 1975. – 288 с.
146. Кабанов, В.А. Пропилена полимеры / Энциклопедия полимеров. В 3 тт. Гл. ред. В. А. Кабанов. Т. 3. Полиоксадиазолы – Я. – М.: Советская энциклопедия, 1977. – 1152 стб. – С. 208–214.
147. Амброж, И. Полипропилен / И. Амброж, Л. Амброж, Д. Беллуш, И. Дячик, Ф. Яниш, З. Манясек, А. Романов, И. Ровнер, Д. Рышавы, К. Шимко, Ф. Томис, М. Феделем, З. Форман, Л. Фреунд, М. Ямбрих. Под ред. В.И. Пилиповского и И.К. Ярцева. – Л.: Химия, 1967. – 316 с.
148. Dissado, L.A. Theoretical basis for the statistics of dielectric breakdown / L.A. Dissado // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1990. – Vol. 23. – N. 12. – P. 1582–1591.

149. Wilson, M.P. Impulse-driven surface breakdown data: A Weibull statistical analysis / M.P. Wilson, M.J. Given, I.V. Timoshkin // IEEE Transactions on Plasma Science. – 2012. – Vol. 40. – N. 10. – P. 2449–2455.
150. Zhao, L. Research on reliability and lifetime of solid insulation structures in pulsed power systems / L. Zhao, J.C. Su, X.B. Zhang, Y.F. Pan, L.M. Wang, X. Sun, R. Li // IEEE Transactions on Plasma Science. – 2012. – Vol. 41. – N. 1. – P. 165–172.
151. McCool, J.I. Using the Weibull Distribution: Reliability, Modeling, and Inference / J.I. McCool. – Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2012. – 366 p.
152. Капур, К. Надежность и проектирование систем / К. Капур, Л. Ламберсон. Под ред. И.А. Ушакова. – М.: Мир, 1980. – 604 с.
153. Ветохин, С.С. Одноэлектронные фотоприемники / С.С. Ветохин, И.Р. Гулаков, А.Н. Перцев. – 2-е издание, перераб. и доп. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 160 с.
154. Берковский, А.Г. Вакуумные фотоэлектронные приборы / А.Г. Берковский, В.А. Гаванин, И.Н. Зайдель. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Радио и связь, 1988. – 272 с.
155. Закревский, В.А. Влияние крутизны фронта импульса напряжения на электрическую прочность полимеров / В.А. Закревский, В.А. Пахотин, Н.Т. Сударь // Журнал технической физики. – 2019. – Т. 89. – N. 1. – С. 120–125.
156. Адамьян, Ю.Э. Использование модели полевой ионизации для описания импульсного пробоя твердых диэлектриков / Ю.Э. Адамьян, С.И. Кривошеев, С.Г. Магазинов // Журнал технической физики. – 2024. – Т. 94. – N. 2. – С. 223–230.
157. Курбанов, Э.Д. Об импульсном пробое диэлектрических сред / Э.Д. Курбанов // Электричество. – 2009. – N. 6. – С. 57–59.
158. Mizutani, T. Barrier heights and surface states of metal-polymer (PET) contacts / T. Mizutani, Y. Takai, T. Osawa, M. Ieda // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1976. – Vol. 9. – N. 15. – P. 2253–2259.

159. Tyutnev, A. About charge carrier mobility in common insulating polymers / A. Tyutnev, R. Ihksanov, V. Saenko, V. Ashmarin // *Journal of Applied Physics*. – 2020. – Vol. 128 – P. 225001.
160. Бережанский, В.Б. Влияние инжектированного заряда на распределение электрического поля в полимерном диэлектрике / В.Б. Бережанский, В.М. Быков, В.В. Городов, В.А. Закревский, Н.Т. Сударь // *Высокомолекулярные соединения*. – 1989. – Т. 31(Б). – N. 4. – С. 275–281.
161. Liu, J. Free-volume distributions of polystyrene probed by positron annihilation: comparison with free-volume theories / J. Liu, Q. Deng, Y.C. Jean // *Macromolecules*. – 1993. – Vol. 26. – N. 26. – P. 7149–7155.
162. Rajopadhye, N.R. Ionization potential and work function measurements of PP, PET and FEP using low-energy electron beam / N.R. Rajopadhye, S.V. Bhoraskar // *Journal of materials science letters*. – 1986. – Vol. 5. – N. 6. – P. 603–605.
163. Силиньш, Э.А. Электронные состояния органических молекулярных кристаллов / Э.А. Силиньш. – Рига: Зинатне, 1978. – 344 с.
164. Ранби, Б. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров: Пер. с англ. В.Б. Иванова / Б. Ранби, Я. Рабек, пер. с англ. В.Б. Иванова. Под ред. Н.М. Эмануэля – М.: Мир, 1978. – 676 с.
165. Кухто, А.В. Электролюминесценция тонких пленок органических соединений (обзор) / А.В. Кухто // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2003. – Т. 70. – N. 2. – С. 151–176.
166. Hong, K.M. Solution of the time-dependent Onsager problem / K.M. Hong, J. Noolandi // *The Journal of Chemical Physics*. – 1978. – Vol. 69. – N. 11. – P. 5026–5039.
167. Griem, H.R. High-density corrections in plasma spectroscopy / H.R. Griem // *Physical Review*. – 1962. – Vol. 128. – N. 3. – P. 997–1003.
168. Эбелинг, В. Теория связанных состояний и ионизационного равновесия в плазме и твердом теле / В. Эбелинг, В. Крефт, Д. Кремш. – М.: Мир, 1979. – 262 с.

169. Liufu, D. Capacitance transient spectroscopy in metal-insulator-metal systems and its application to the determination of trap parameters in polyimide films / D. Liufu, K.C. Kao // *J. Appl. Phys.* – 1999. – Vol. 85. – N. 2. – P 1089–1094.
170. Ieda, M. Dielectric Breakdown Process of Polymers / M. Ieda // *IEEE Transactions on Electrical Insulation.* – 1980. – Vol. EI-15. – N. 3. – P. 206–224.
171. Жуков, С.В. Электрическая прочность полимеров в условиях линейного подъёма напряжения / С.В. Жуков, В.А. Закревский, С.П. Кабин, Н.Т. Сударь // *Известия ВУЗов. Физика.* – 1988. – Т. 31. – N. 4. – С. 86–90.
172. Barton, M. Comparative Effects of Radiation / M. Barton, J.S. Kirby-Smith, J.L. Magee. – New-York, London: John Wiley and Sons, 1960. – 130 p.
173. Kukhta, A. Model of Organic Thin Film Electroluminescence / A. Kukhta, E. Kolesnik, M. Taoubi, V.A Galkin // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.* – 2002. – Vol. 4. – N. 3. – P. 575–580.
174. Baldo, M.A. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices / M.A. Baldo, D.F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M.E. Thompson, S.R. Forrest // *Nature.* – 1998. – Vol. 395. – N. 10. – P. 151–154.
175. Beddard, G.S. Comprehensive Polymer Science and Supplements / G.S. Beddard, N.S. Allen. – Amsterdam: Pergamon, 1989. – P. 499–516
176. Sato, M. First-principles determination of electronic charge transport properties in polymer dielectrics using a crystalline-based model system / M. Sato, A. Kumada, K. Hidaka // *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation.* – 2019. – Vol. 26. – N. 4. – P. 1204–1210.
177. Shah, E.V. Structure, electronic, optical and thermodynamic behavior on the polymerization of PMMA: A DFT investigation / E.V. Shah, C.M. Patel, D.R. Roy // *Computational Biology and Chemistry.* – 2018. – 72, 192–198.
178. Noh, Y.-Y. Energy transfer and device performance in phosphorescent dye doped polymer light emitting diodes / Y.-Y. Noh, C.-L. Lee, J.-J. Kim, K. Yase // *The Journal of Chemical Physics.* – 2003. – Vol. 118. – N. 6. – P. 2853.

179. Chi, Y. Metal complex and light emitting device. US Patent № 20220402955 / Y. Chi, L. Gan, J. Jin. – City University of Hong Kong, US.: № US17/743,543: Filing 2022-05-13: Publication 2022-12-22.
180. Gong, X. High-Efficiency Polymer-Based Electrophosphorescent Devices / X. Gong, M.R. Robinson, J.C. Ostrowski, D. Moses, G.C. Bazan, A.J. Heeger // *Advanced Materials*. – 2002. – Vol. 14. – N. 8. – P. 581–585.

Приложение А

(обязательное)

Программа для численного расчета распределения электрического поля в полимерной пленке при импульсном воздействии

Все численные расчеты были выполнены с помощью программного обеспечения Mathcad 15. На Рисунках А.1, А.2 и А.3 представлен код программы для численного расчета распределения электрического поля в полимерной пленке при импульсном воздействии.

Фундаментальные		Полимер	
Элементарный заряд	$q := 1.6 \cdot 10^{-19}$	Диэлектрическая проницаемость полимера	
Масса электрона	$m := 9.1 \cdot 10^{-31}$	$\epsilon_r := 3$	
Диэлектрическая проницаемость вакуума	$\epsilon_0 := 8.8 \cdot 10^{-12}$	Барьер катод/диэлектрик	
Постоянная планка (относительная)	$h_1 := \frac{6.6 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot \pi}$	$W := 2.9 \cdot q$	
Расчет			
Время фронта	$t_f := 500 \cdot 10^{-9}$	Подвижность	$\mu_d := 10^{-9}$
Амплитуда импульса	$U := 2500$	$\mu_0 := 10^{-4}$	
Скорость нарастания	$v := \frac{U}{t_f}$		
$R := 2.5 \cdot 10^{-6}$	$r_c := 0.25 \cdot 10^{-6}$	$dT := 1 \cdot 10^{-9}$	
$Rfr := r_c$			
<pre>(Fc0 Q t) := jc0 ← 0 t ← 1 · 10⁻⁹ for il ∈ 1,2..100 t ← t + dT Fc0 ← R · v · $\frac{t}{rc \cdot (R - rc)}$ jc0 ← $\frac{q^3 \cdot Fc0^2}{16 \cdot \pi^2 \cdot h_1 \cdot W} \exp\left[-\frac{4 \cdot \sqrt{2 \cdot m}}{h_1 \cdot (3 \cdot Fc0 \cdot q)} \cdot (W)^{\frac{3}{2}}\right]$ control ← $jc0 \cdot 4 \cdot \pi \cdot rc^2 \cdot \frac{dT}{q}$ continue if control < 1 Q ← control · q otherwise break (Fc0 Q t)</pre>		$Fc0 = 1.511 \times 10^9$ $Q = 1.81 \times 10^{-19}$ $t = 6.8 \times 10^{-8}$	

Рисунок А.1 – Первый лист кода программы

$$\underline{\underline{Fc0}} := R \cdot v \cdot \frac{t}{rc \cdot (R - rc)}$$

$$jc0 := \frac{q^3 \cdot Fc0^2}{16 \cdot \pi^2 \cdot h1 \cdot W} \exp \left[-\frac{4 \cdot \sqrt{2} \cdot m}{h1 \cdot (3 \cdot Fc0 \cdot q)} \cdot (W)^{\frac{3}{2}} \right] = 230.494$$

$$i := 0, 1 \dots \frac{1000 \cdot 10^{-9} - t0}{dT} \quad N := \frac{1000 \cdot 10^{-9} - t0}{dT}$$

$$\underline{\underline{t_i}} := t0 + i \cdot dT \quad \text{coef} := \frac{1}{100}$$

```

(Rfr jc Fc Ffr Q r) := for i ∈ 0, 1 .. N
|
|   step ←  $\frac{R - rc}{N}$ 
|    $t_i \leftarrow t0$  if  $i < 1$ 
|    $t_i \leftarrow t_{i-1} + [i - (i - 1)] \cdot dT$  otherwise
|    $VT_i \leftarrow v \cdot t_i$  if  $t_i \leq tf$ 
|    $VT_i \leftarrow VT_{i-1}$  otherwise
|    $r_i \leftarrow Rfr$  if  $i < 1$ 
|    $r_i \leftarrow rc + coef \cdot step \cdot i$  otherwise
|    $Rfr_i \leftarrow Rfr$  if  $i < 1$ 
|    $Ffr_i \leftarrow Fc0$  if  $i < 1$ 
|    $Rfr_i \leftarrow Rfr_{i-1} + \mu d \cdot Ffr_{i-1} \cdot [i - (i - 1)] \cdot dT$  otherwise
|    $Rfr_i \leftarrow Rfr_{i-1}$  if  $r_i > Rfr_i$ 
|    $Rfr_i \leftarrow Rfr_i$  otherwise
|    $Q_i \leftarrow Q0$  if  $i < 1$ 
|    $a_i \leftarrow 0$  if  $i < 1$ 
|    $Fc_i \leftarrow Fc0$  if  $i < 1$ 
|    $jc_i \leftarrow jc0$  if  $i < 1$ 
|    $a_i \leftarrow \frac{2 \cdot Q_{i-1}}{Rfr_i - rc}$  otherwise
|    $b_i \leftarrow 0$  if  $i < 1$ 
|    $b_i \leftarrow \frac{Q_{i-1} - a_i (Rfr_i - rc)}{(Rfr_i - rc)^2}$  otherwise

```

Рисунок А.2 – Второй лист кода программы

$$\begin{array}{l}
 Fc_i \leftarrow Fc0 \text{ if } i < 1 \\
 Fc_i \leftarrow \frac{R \cdot VT_i}{rc \cdot (R - rc)} - \frac{R \cdot \left[Q_{i-1} \cdot \left(\frac{1}{rc} - \frac{1}{Rfr_i} \right) + b_i \cdot (Rfr_i - rc) + (a_i - 2 \cdot b_i \cdot rc) \cdot \ln \left(\frac{Rfr_i}{rc} \right) - (a_i - rc \cdot b_i) \cdot \frac{(Rfr_i - rc)}{Rfr_i} \right]}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_p \cdot rc \cdot (R - rc)} \text{ otherwise} \\
 Ffr_i \leftarrow Fc0 \text{ if } i < 1 \\
 Ffr_i \leftarrow \frac{rc \cdot R \cdot VT_i}{(Rfr_i)^2 \cdot (R - rc)} - \frac{rc \cdot R \cdot \left[Q_{i-1} \cdot \left(\frac{1}{rc} - \frac{1}{Rfr_i} \right) + b_i \cdot (Rfr_i - rc) + (a_i - 2 \cdot b_i \cdot rc) \cdot \ln \left(\frac{Rfr_i}{rc} \right) - (a_i - rc \cdot b_i) \cdot \frac{(Rfr_i - rc)}{Rfr_i} \right]}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_p \cdot (Rfr_i)^2 \cdot (R - rc)} + \frac{a_i \cdot (Rfr_i - rc) + b_i \cdot (Rfr_i - rc)^2}{4 \cdot \pi \cdot (\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_p) \cdot (Rfr_i)^2} \text{ otherwise} \\
 jc_i \leftarrow jc0 \text{ if } i < 1 \\
 jc_i \leftarrow \frac{q^3 \cdot (Fc_i)^2}{16 \cdot \pi^2 \cdot h1 \cdot W} \exp \left[\frac{4 \cdot \sqrt{2 \cdot m}}{h1 \cdot (3 \cdot Fc_i \cdot q)} \cdot (W)^{\frac{3}{2}} \right] \text{ otherwise} \\
 Q_i \leftarrow Q0 \text{ if } i < 1 \\
 Q_i \leftarrow Q_{i-1} \text{ if } r_i > Rfr_i \\
 Q_i \leftarrow Q_{i-1} + jc_i \cdot 4 \cdot \pi \cdot rc^2 \cdot [i - (i - 1)] \cdot dT \text{ otherwise} \\
 (Rfr \quad jc \quad Fc \quad Ffr \quad Q \quad r)
 \end{array}$$

Рисунок А.3 – Третий лист кода программы

Приложение Б.

(обязательное)

Программа для расчета системы дифференциальных уравнений, описывающих физическую модель импульсного электрического пробоя полимерных пленок

Все численные расчеты были выполнены с помощью программного обеспечения Mathcad 15. На Рисунке Б.1 представлен код программы для расчета системы дифференциальных уравнений, описывающих физическую модель импульсного электрического пробоя полимерных пленок.

$$\begin{aligned}
 \epsilon_0 &:= 8.8 \cdot 10^{-12} & q &:= 1.6 \cdot 10^{-19} & kb &:= 1.38 \cdot 10^{-23} & v &:= 10^{16} & \tau_0 &:= 10^{-13} & \frac{\epsilon_0}{kb} &:= 3 \\
 m &:= 9 \cdot 10^{-31} & h1 &:= \frac{6.6 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot \pi} & E_g &:= 5 \cdot q & T &:= 300 & M_0 &:= 10^{25} & F_p &:= 15.9 \cdot 10^8 \\
 \mu &:= 10^{-10} & & & W &:= 2.83 \cdot q & & & & & & & \\
 \sigma &:= 10^{-20} & u &:= 10^6 & E_{gx} &:= E_g - 2 \cdot q & k_f &:= 5 \cdot 10^8 & k &:= 10^7 & & \\
 & & & & & & tf &:= 250 \cdot 10^{-9} & & & & \\
 y(t) & \text{ ионы} & & & & & & & & & & \\
 x(t) & \text{ возбужденные} & & & & & & & & & & \\
 & & & & & & & & & & & \\
 i_m &:= 400000 & h &:= 10^{-12} \cdot 100 & \frac{i_m \cdot h}{10^{-9}} &:= 4 \times 10^4 & F_c(tf) &:= 1.59 \times 10^9 & & & & \\
 i &:= 0..i_m & t_0 &:= 0 & d &:= \frac{h}{2} & L &:= \frac{h1 \cdot 2 \cdot \pi}{8 \sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot kb \cdot T}} & & & & \\
 t_{i+1} &:= t_i + h & & & & & & & & & & \\
 x_0 &:= 0 & y_0 &:= 0 & & & & & & & & \\
 r(y) &:= \sqrt{\frac{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot kb \cdot T}{y \cdot q^2 + 10^{-40}}} & j(t) &:= \frac{q^3 \cdot F_c(t)^2}{16 \cdot \pi^2 \cdot h1 \cdot W} \exp\left[-\frac{4 \cdot \sqrt{2 \cdot m}}{h1 \cdot (3 \cdot F_c(t) \cdot q)} \cdot (W)^{\frac{3}{2}}\right] & & & & & & & & 4 \cdot \pi \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 = 3.318 \times 10^{-10} \\
 \Delta(y) &:= \frac{q^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot r(y)} & & & & & & & & & & \\
 Dx(y, t) &:= \exp\left[-\frac{4 \cdot \sqrt{2 \cdot m}}{h1 \cdot (3 \cdot F_c(t) \cdot q)} \cdot (E_{gx} - \Delta(y))^{\frac{3}{2}}\right] & n(t) &:= \frac{j(t)}{q \cdot \mu \cdot F_c(t)} & & & & & & & & \\
 Dy(y, t) &:= \exp\left[-\frac{4 \cdot \sqrt{2 \cdot m}}{h1 \cdot (3 \cdot F_c(t) \cdot q)} \cdot (E_g - \Delta(y))^{\frac{3}{2}}\right] & & & & & & & & & & \\
 kx(y, t) &:= v \cdot Dx(y, t) & ky(y, t) &:= v \cdot Dy(y, t) & & & & & & & & \\
 DX(x, y, t) &:= [\sigma \cdot u \cdot n(t) \cdot [M_0 - (x + y)] - k_f \cdot x] \cdot d & & & & & & & & & & + \\
 DY(x, y, t) &:= [ky(y, t) \cdot [M_0 - (x + y)] + kx(y, t) \cdot x] \cdot d & & & & & & & & & & \\
 DX1(x, y, t) &:= 2 \cdot DX(x, y, t) \cdot y + DY(x, y, t) \cdot t + d & & & & & & & & & & \\
 DY1(x, y, t) &:= 2 \cdot DY(x, y, t) \cdot y + DX(x, y, t) \cdot t + d & & & & & & & & & & \\
 \begin{pmatrix} x_{i+1} \\ y_{i+1} \end{pmatrix} &:= \begin{pmatrix} x_i + DX1(x_i, y_i, t_i) \\ y_i + DY1(x_i, y_i, t_i) \end{pmatrix} & & & & & & & & & & \\
 k_{x_i} &:= v \cdot Dx(y_i, t_i) & k_{y_i} &:= v \cdot Dy(y_i, t_i) & r_i &:= r(y_i) & ND_i &:= \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (r_i)^3 \cdot y_i & & & &
 \end{aligned}$$

Рисунок Б.1 – Скриншот тела программы